

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean-François VAN DER ELST

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les condensations des hydrocarbures
éthyléniques avec les acétates de chlorométhyle,
 α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chlorohep-
tyle.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1943, devant la Commission d'examen.

MM. VAVON, *Président.*

HACKSPILL }
ALLARD } *Examinateurs.*

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne, 6

—
1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **VAN DER ELST.**

Prénoms : **Jean-François.**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : 94.

1

VAN DER ELST (Jean-François).

— Recherches sur les condensations des hydrocarbures éthyliques avec les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle. — Paris, Hermann édit., 1943, in-8°, 88 p.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943. N° 94.

2

VAN DER ELST (Jean-François).

— Recherches sur les condensations des hydrocarbures éthyliques avec les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle. — Paris, Hermann, édit., 1943, in-8°, 88 p.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943. N° 94.

3

VAN DER ELST (Jean-François).

— Recherches sur les condensations des hydrocarbures éthyliques avec les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle. — Paris, Hermann, édit., 1943, in-8°, 88 p.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943. N° 94.

4

VAN DER ELST (Jean-François).

— Recherches sur les condensations des hydrocarbures éthyliques avec les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle. — Paris, Hermann, édit., 1943, in-8°, 88 p.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943. N° 94.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean-François VAN DER ELST

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les condensations des hydrocarbures
éthyléniques avec les acétates de chlorométhyle,
 α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chlorohep-
tyle.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1943, devant la Commission d'examen.

MM. VAVON, *Président.*

HACKSPILL }
ALLARD } *Examineurs.*

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne, 6

1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires . . M. MOLLIARD.

M. CH. MAURAIN.

Doyen M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

<i>Professeurs honoraires</i>	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	CH. FABRY.	CARTAN.
	DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BORREL.
	LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
	VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
	PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
	LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ . . .	T	Zoologie.	G. RIBAUD.	T	Hautes températures.
L. BLARINGHEM. . .	T	Botanique.	CHAZY	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
G. JULIA.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GAULT	T	Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN. . . .	T	Minéralogie.	CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
A. DENJOY.	T	Géométrie supérieure.	DUPONT.	T	Théories chimiques.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	VALINON	T	Calcul différentiel et intégral.
G. BRUHAT	T	Physique.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
E. DARMOIS. . . .	T	Enseignement de Physique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
A. DEBERRNE . . .	T	Physique générale et Radioactivité.	F. PERRIN.		Théories physiques.
L. DUNOYER. . . .	T	Chimie physique.	VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
M. JAVILLIER. . .	T	Chimie biologique.	G. DARMOIS . . .	T	Mathématiques générales.
Henri VILLAT. . .	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.	T	Biologie maritime.
Ch. JACOB.	T	Géologie.	AUBEL		Chimie biologique.
P. PASCAL.	T	Chimie générale.	J. BOURCART. . .		Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET. . . .	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON. . .	T	Astronomie.	PLANTEFOL. . . .	T	Botanique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES	T	Recherches physiques.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.	GRASSÉ.	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
PAUTHENIER. . . .	T	Electrotechnique générale.	PRÉVOST.		Chimie organique.
De BROGLIE. . . .	T	Théories physiques.	BOULIGAND. . . .		Mathématiques.
CHRÉTIEN.		Optique appliquée.	CHAUDRON. . . .		Chimie (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	WYART.		Minéralogie.
VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER		Zoologie.
COMBES.	T	Physiologie végétale.	MANGENOT. . . .		Biologie végét. (P. C. B.).
GARNIER	T	Application de l'analyse à la géométrie.	P. AUGER.		Physique.
PÉRÈS.	T	Mécanique rationnelle.	MONNIER		Physiologie générale.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	PIVETEAU.		Géologie.
TOUSSAINT		Technique Aéronautique.	ROCARD.		Physique.
M. CURIE		Physique (P. C. B.).	H. CARTAN. . . .		Calcul différentiel.
			SCHAEFFER. . . .	T	Physiologie générale.
			LAFFITTE.		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK



A MES TRÈS CHERS PARENTS

A SIMONE



Recherches sur les condensations des hydrocarbures éthyléniques avec les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle

JE me suis proposé de faire des recherches sur la condensation des hydrocarbures éthyléniques, en particulier du propène, de l'isobutylène et du cyclohexène, avec les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle.

Pour la clarté du sujet et afin de procéder avec ordre, je diviserai ce mémoire en quatre chapitres :

Le premier comprend l'étude théorique de l'action de l'hydrocarbure éthylénique sur le chloro-acétate et quelques considérations générales.

Dans le deuxième, je décrirai les modes de préparation des matières premières.

Dans le troisième chapitre, j'exposerai les expériences relatives à la condensation du propène, de l'isobutylène et du cyclohexène avec les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle et α -chloro-isobutyle, en présence du tétrachlorure d'étain anhydre. J'indiquerai, pour la plupart des cas, les résultats obtenus en présence d'autres catalyseurs.

Le quatrième chapitre je le consacrerai à l'identification des produits secondaires obtenus dans la condensation des oléfines avec les acétates α -chlorés.

La dernière partie de ce travail sera réservée aux conclusions que j'ai tirées de mes expériences.

Avant d'entrer dans l'exposé détaillé de ces recherches je tiens à exprimer ma gratitude à M. le Professeur MARQUIS, sous-directeur de l'Institut de Chimie, d'avoir bien voulu s'intéresser à mes efforts.

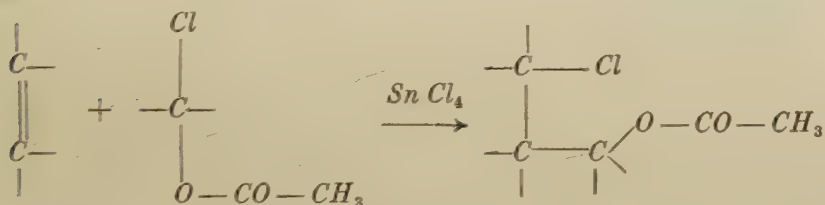
J'adresse aussi à M. BARBOT l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches et pour ses précieux conseils.

Ce travail a été exécuté dans le Laboratoire de Perfectionnement de l'Institut de Chimie de l'Université de Paris où j'ai toujours trouvé auprès de MM. MARQUIS et BARBOT le meilleur accueil ; je suis heureux de leur adresser ici mes très sincères remerciements.

CHAPITRE PREMIER

Etude théorique de la réaction et considérations générales.

Lorsqu'on fait réagir un hydrocarbure éthylnique sur un des acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle ou α -chlorisobutyle en présence d'un catalyseur, tel le tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé, il devrait se former uniquement une chloro-acétine suivant la réaction générale :



Or il se trouve, qu'après reprise par l'eau glacée, lavage et dessiccation du produit de la réaction, on obtient, après élimination du solvant et des produits réagissants, une distillation sans palier.

Du liquide distillant, j'ai séparé d'une façon générale trois fractions et un résidu.

La fraction intermédiaire me donne à la distillation fractionnée la chloro-acétine cherchée.

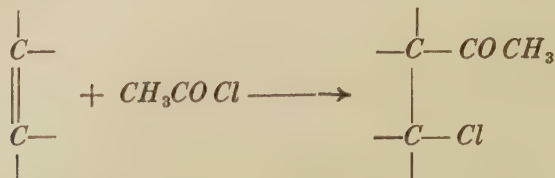
Quels sont les produits contenus dans les fractions de tête et de queue ?

Pour résoudre cette question j'ai émis diverses hypothèses.

J'ai supposé, en premier lieu, que le chloro-acétate se décomposait en ses éléments générateurs, c'est-à-dire en chlorure d'acétyle et aldéhyde.

En admettant qu'il se forme du chlorure d'acétyle, on devrait

obtenir en présence du catalyseur une cétone suivant la réaction de Krapin :



corps qui, à la distillation, peut perdre partiellement de l'acide chlorhydrique et donner la cétone non chlorée. Je peux donc me trouver en présence de deux cétones, l'une chlorée, l'autre non chlorée.

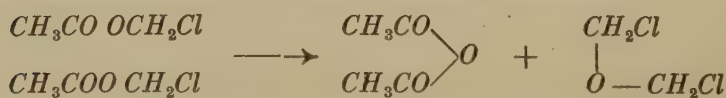
Effectivement, dans toutes les fractions de tête provenant de la distillation du produit de condensation de l'oléfine avec le chloroacétate, j'ai mis en évidence ces cétones.

Quant aux fractions de queue, elles ne répondaient pas à mon hypothèse et pendant longtemps j'ai supposé que ces fractions contenaient un produit résultant de la condensation de la chloroacétine avec l'aldéhyde ou un produit de polymérisation résultant de la décomposition partielle de la cétone chlorée, formée par l'action du chlorure d'acétyle sur l'hydrocarbure éthylénique.

Cette cétone chlorée en perdant partiellement son acide chlorhydrique donne naissance à un produit éthylénique, lequel se polymériserait ; ainsi, dans le cas du cyclohexène par exemple, la cétone chlorée se décompose partiellement en se polymérisant si l'on cherche à l'isoler par distillation.

Cette hypothèse, fautive pour la fraction de queue mais vraie pour certaines fractions de tête, m'amena à faire des recherches sur la stabilité des acétates α -chlorés, en présence du tétrachlorure d'étain anhydre et d'autres catalyseurs.

Dans la littérature je trouvais la réaction suivante (1) :



cette réaction se faisant en minime quantité en présence de nombreux catalyseurs.

(1) DESCUDE, *C. R.*, 134, 1065.

J'ai vérifié expérimentalement l'exactitude de cette réaction et mes expériences m'ont permis de conclure à sa généralité.

Les acétates de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle se décomposent donc en anhydride acétique et respectivement en oxyde dichloré de méthyle, d'éthyle, d'isobutyle et d'heptyle.

Une partie de notre première hypothèse, c'est-à-dire l'idée que l'acétate α -chloré se décompose en chlorure d'acétyle et en aldéhyde, ayant été vérifiée, il fallait étudier, en premier lieu, de quelle façon se comporterait l'anhydride acétique dans une condensation avec un hydrocarbure éthylénique, en présence du tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé.

La réponse à cette question me fut donnée par M. BARBOT, qui avait étudié l'action de l'anhydride acétique sur le cyclohexène en présence de ce catalyseur.

J'ai repris ses expériences et ai pu constater leur exactitude.

D'après ces expériences, que je décrirai en résumé au quatrième chapitre, l'anhydride acétique agit dans la condensation avec une oléfine comme le chlorure d'acétyle. Ainsi avec le cyclohexène, en présence de tétrachlorure d'étain anhydre, la réaction est représentée par l'équation suivante :



L'acétylchlorocyclohexane peut perdre à la distillation de l'acide chlorhydrique et former la cétone éthylénique, l'acétylcyclohexène.

Je me suis assuré de la présence des cétones dans les fractions de tête ; j'ai mis en évidence l'acétylchlorocyclohexane et l'acétylcyclohexène dans la condensation du cyclohexène avec les chloroacétates ; la méthyl- β -chloropropylcétone et la méthylpropénylcétone dans l'action du propène sur ces mêmes chloracétates ; la méthyl- β -chloro-isobutylcétone de même que l'oxyde de mésityle dans la condensation de l'isobutylène avec les acétates de chlorométhyle, d' α -chloro-éthyle et d' α -chloro-isobutyle.

Afin d'éviter la formation de ces cétones chlorées, que j'aurais

voulu éliminer en empêchant le chlorure d'acétyle de réagir sur l'hydrocarbure éthylnique, j'ai essayé d'autres catalyseurs que les tétrachlorures d'étain et de titane généralement utilisés dans mes condensations.

J'ai employé, entre autres, des catalyseurs tels que les chlorures de mercure, de cuivre, de silicium parce que ceux-ci ne catalysent pas la réaction suivante (1) :



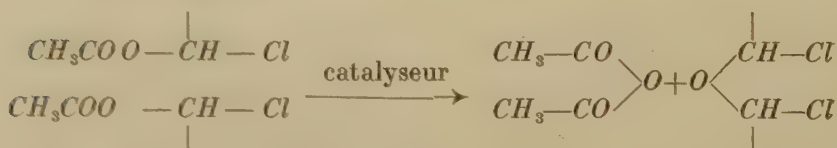
alors que le tétrachlorure d'étain et le tétrachlorure de titane sont précisément des catalyseurs qui catalysent très bien cette réaction.

Malheureusement les chlorures de mercure, de cuivre et de silicium ne conviennent pas pour obtenir la chloro-acétine cherchée.

Comme je l'ai dit, la fraction intermédiaire me donnait à la distillation fractionnée assez facilement la chloro-acétine cherchée ; néanmoins il fallait toujours plusieurs distillations pour obtenir un corps très pur. Son obtention était parfois très difficile par suite de la présence de produits de polymérisation de la cétone chlorée ou d'un produit résultant de la condensation de l'oxyde dichloré avec l'oléfine.

Quels produits renferme la fraction de queue ?

D'après la réaction générale :

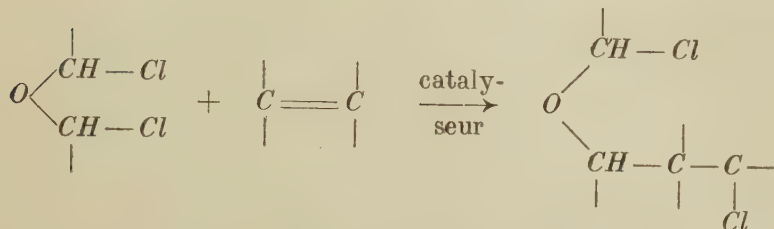


j'ai émis l'hypothèse de la présence de produits résultant de la condensation de l'oxyde dichloré avec l'hydrocarbure éthylnique.

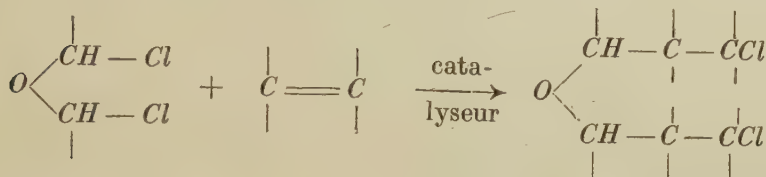
Je pouvais être en présence d'un ou deux corps, suivant qu'une ou deux liaisons carbone-chlore de l'oxyde dichloré réagissaient avec l'oléfine :

(1) DARRONS, *C. R.*, 150, 709.

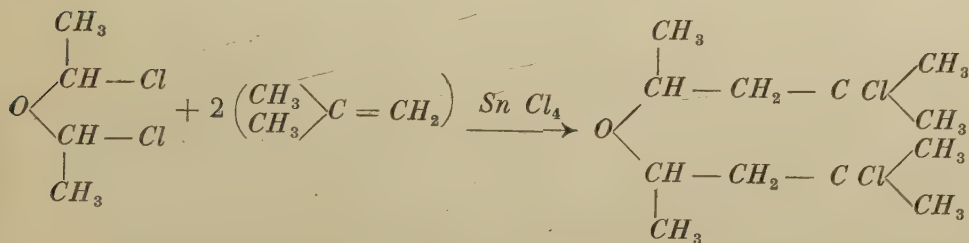
Si un atome de chlore réagit je puis obtenir, suivant la réaction :



Si les deux chlores rentrent en réaction je peux avoir :



Le sens de l'addition des corps oxygénés à halogène mobile sur l'hydrocarbure éthylénique n'a pas été déterminé par l'expérience. J'ai admis qu'il était défini par analogie avec la règle de MARKOWNIKOFF. Exemple :



Me basant sur le mécanisme de ces réactions générales, j'ai recherché ces corps dans les fractions de queue à cause de leur poids moléculaire élevé.

Mes recherches furent concluantes et dans toutes mes condensations d'oléfines avec les chloro-acétates j'ai retrouvé parfois un seul de ces corps, parfois les deux.

Pour m'assurer de l'exactitude de mon hypothèse j'ai, dans beaucoup de cas, opéré par comparaison, c'est-à-dire que je condensais l'hydrocarbure éthylénique avec l'anhydride acétique ou l'oxyde dichloré, de la même façon que le chloro-acétate étudié.

Cette manière d'agir m'a permis d'obtenir les produits de condensation de deux façons différentes et de les identifier par comparai-

son de leurs points d'ébullition, poids moléculaires et teneurs en chlore.

Une autre méthode pour obtenir simultanément, en petite quantité, les cétones et les produits résultant de la condensation de l'oxyde dichloré avec l'oléfine consistait à faire réagir l'hydrocarbure éthylénique sur l'acétate α -chloré, en présence de très peu de catalyseur ; car, comme je l'indiquerai, la quantité de tétrachlorure d'étain ou de tétrachlorure de titane à mettre en œuvre n'est pas arbitraire. J'ai trouvé que j'obtenais les meilleurs résultats en chloro-acétine, en utilisant un quart de molécule de tétrachlorure d'étain pour une demi-molécule de chloro-acétate.

En ajoutant seulement des traces de catalyseur, on n'obtient la chloro-acétine cherchée qu'en quantité très minime ou nulle ; ce qui prouve que le tétrachlorure d'étain rentre dans la réaction sous forme d'un complexe. D'ailleurs, lorsqu'on ajoute du tétrachlorure d'étain ou de titane au chloro-acétate goutte à goutte et en refroidissant il y a formation d'un complexe, qui disparaît par addition d'eau.

Le catalyseur usuel de mes expériences fut le tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé ; pour chaque condensation j'indiquerai les résultats éventuels obtenus en présence d'autres catalyseurs.

En résumé, la décomposition de l'acétate α -chloré (en présence de tétrachlorure d'étain, de titane, de chlorure de zinc et de bien d'autres catalyseurs) en anhydride acétique et en oxyde α -bichloré et leur condensation avec les hydrocarbures éthyléniques a été pleinement confirmée par l'étude des fractions de tête et de queue obtenues dans mes actions d'oléfines sur les acétates α -chlorés.

DEUXIÈME CHAPITRE

Préparation des matières premières.

Les méthodes que je décrirai dans ce chapitre sont connues ; mais, à la plupart des préparations, j'ai apporté un changement, parfois à l'appareillage, parfois au mode opératoire ; de plus, j'ai pu tirer de mes nombreuses expériences des petits détails, parfois précieux.

Les matières premières dont, j'ai eu besoin, pour effectuer mes condensations, sont : le propène, l'isobutylène et le cyclohexène comme oléfines ; les acétates de chlorométhyle, d' α -chloro-éthyle, d' α -chloro-isobutyle et d' α -chloroheptyle comme corps oxygénés à chlore mobile.

Je diviserai ce chapitre en deux parties :

- A) Préparation des hydro-carbures éthyléniques.
- B) Préparation des acétates α -chlorés.

A. Préparation des hydrocarbures éthyléniques.

1^o Le propène : $CH_3-CH=CH_2$.

J'ai obtenu cet hydrocarbure en dirigeant des vapeurs d'alcool propylique ou isopropylique sur du kaolin, en morceaux, chauffé à une température convenable (1).

a) Appareil (voir schéma).

L'appareil se compose d'un four électrique à température réglable. Le tube à catalyse, entouré d'une gaine d'amiante repose dans un tube de porcelaine de diamètre très légèrement supérieur au dia-

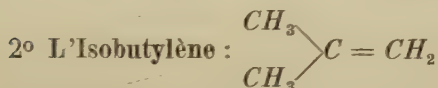
(1) SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 8, 25, 494; IPATIEV, *Ber.*, 36, 1991.

d'un robinet à trois voies ; l'utilisation de ces robinets ressort du dessin.

b) *Mode opératoire.* — Puisqu'il s'agit d'un gaz, l'appareil doit être étanche. On remplit la boule à brome avec de l'alcool propylique ou isopropylique et règle le four vers 350 degrés, si on utilise l'alcool propylique. Cette température étant atteinte, on laisse couler goutte à goutte l'alcool. Celui-ci tombe sur une gaine d'amiante placée en avant, à l'intérieur du tube à catalyse, cette gaine d'amiante ayant pour fonction de permettre une évaporation progressive de l'alcool et d'éviter son contact avec le verre. L'alcool s'évapore, se décompose au contact du kaolin et l'hydrocarbure qui se dégage est recueilli dans le gazomètre stockeur.

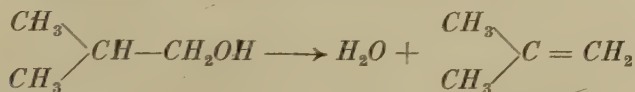
Il ne se forme que des traces d'aldéhyde, qu'on n'observe d'ailleurs pas, si l'on a pris soin de chasser l'air de l'appareil.

On apprécie le débit de l'oléfine gazeuse d'après le débit de l'eau qui s'écoule par le trop plein du stockeur.



IPATIEV (1) a montré que, si l'on dirige de l'alcool isobutylique en vapeur sur de l'alumine calcinée et chauffée à 500 degrés, il se forme de l'isobutylène pur et homogène.

Après avoir démontré, que toutes les expériences faites montrent sans aucun doute que l'hydrocarbure obtenu par déshydratation catalytique de l'alcool isobutylique était de l'isobutylène pur et homogène, il établit que l'élimination de l'eau de l'alcool isobutylique ne peut se faire que dans une seule direction :



Il dit également que, dans tous les essais, il y a formation de traces d'aldéhyde, qu'on peut mettre en évidence par réduction de l'oxyde d'argent.

(1) *Ber.*, 36, 1990, 2003; *Précis de Chimie organique*, GRIGNARD, p. 9.

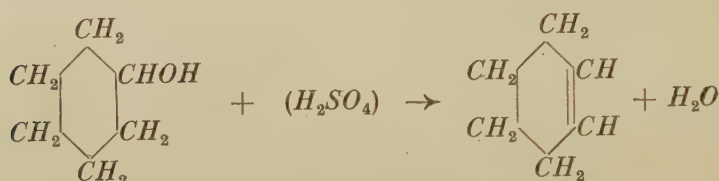
Par la chaleur, l'isobutylène peut se décomposer, mais il ne s'isomériser pas au contact de l'alumine entre 500 et 600 degrés.

a) *Appareil*. — L'appareil que j'ai utilisé pour l'obtention de l'isobutylène est le même que celui qui a été décrit pour le propène ; mais le catalyseur était dans ce cas de l'alumine calcinée.

b) *Mode opératoire*. — Il est exactement le même que pour le propène. Le four est chauffé à une température voisine de 500 degrés.

3° Le cyclohexène :

J'ai préparé le cyclohexène en déshydratant le cyclohexanol par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré.



J'ai utilisé, moyennant quelques changements, la méthode de préparation préconisée par *Organic Synthèse* (1).

Mode opératoire. — Dans un ballon de 3 l. 500, surmonté d'une bonne colonne à fractionnement, on place 2 kgr. 450 de cyclohexanol technique et 75 cc. d'acide sulfurique concentré. La colonne à fractionnement est reliée par l'intermédiaire d'un tube en U à un réfrigérant efficace descendant et dont l'extrémité plonge dans un ballon entouré de glace.

On place un bain d'huile sous le ballon à réaction et on règle la température de façon à obtenir une distillation lente. On continue la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un petit résidu et qu'apparaisse l'odeur d'anhydride sulfureux (SO_2). On sature le distillat avec du sel et on sépare le cyclohexène de la couche aqueuse. On le sèche sur du chlorure de calcium anhydre ou de l'anhydride phosphorique. Puis on le distille, en utilisant une très bonne colonne à fractionnement. Rendement 82 %. L'auteur cite comme rendement 79 à 87 % du rendement théorique.

(1) *Organic Synthèse*. John WILKY, p. 177.

4° Ethylène : $CH_2 = CH_2$.

Il a été obtenu de la même façon que le propène, c'est-à-dire en dirigeant des vapeurs d'alcool éthylique sur du kaolin en morceaux et chauffé à une température voisine de 450° (1). L'appareil et le mode opératoire sont identiques à ceux qui sont utilisés pour la préparation du propène.

B. Préparation des acétates α -chlores.

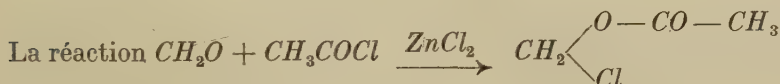
C'est DESCUDE (2) qui a étudié l'action des chlorures d'acides sur les aldéhydes en présence du chlorure de zinc.

DESCUDE a préparé ainsi les acétates de chlorométhyle et d' α -chloro-éthyle.

En 1921, ULICH et Roger ADAMS (3) ont généralisé la méthode.

Les chloro-acétates que j'ai préparé sont :

L'acétate de chlorométhyle, α -chloro-éthyle, α -chloro-isobutyle et α -chloroheptyle.



se fait dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, au besoin deux, très efficace. Pour éviter toute perte, on peut monter sur le dernier réfrigérant un serpentin refroidi par de la glace.

Dans le ballon on met 30 gr., c'est-à-dire 1 molécule de formol à l'état de polyoxyméthylène $(CH_2O)^n$ (léger excès) et on y ajoute une molécule de chlorure d'acétyle, puis une pincée de chlorure de zinc fondu et pulvérisé. Aussitôt, une réaction d'une extrême violence se manifeste, tandis que le CH_2O disparaît en quelques instants.

S'il reste dans le ballon du polyoxyméthylène non dissous on chauffera au bain-marie à une température voisine de 90° jusqu'à

(1) SENDERENS, *Ann. Phys. Chimie*, 1912, 8, 25, 493.

(2) DESCUDE, *C. R.*, 132, 1568.

(3) ULICH et Roger ADAMS, *J. Am. Ch. Soc.*, 660, 43, 1921.

disparition complète du polyoxyméthylène. Il n'y a aucune perte, du moins si l'on a eu soin d'adapter un réfrigérant des plus efficaces. On obtient un liquide incolore (parfois jaune) et limpide et qui ne renferme plus de chlorure d'acétylène si l'on a employé un léger excès de polyoxyméthylène. Il est constitué en majeure partie par du chloro-acétate de méthylène, mais il renferme en outre de l'éther méthylé bichloré et du diacétate de méthylène.

Le liquide est distillé d'abord dans le vide au bain-marie, à une température à laquelle le chlorure de zinc ne nuit pas ; de plus, on élimine ainsi l'acide chlorhydrique dissous. On utilise pour les distillations une très bonne colonne à fractionnement. On recueille 85 % et plus de liquide distillé. On distille ensuite à la pression ordinaire.

Il passe d'abord de l'oxyde de méthyle bichloré de point d'ébullition 105° ; ensuite, le chloro-acétate bouillant à 112° et, enfin, le diacétate passant à 170°.

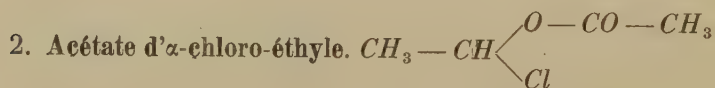
Rendement 70 à 80 %.

Le point d'ébullition de l'oxyde de méthyle dichloré étant voisin de celui du chloro-acétate, il s'en suit que ce dernier renferme toujours trop de chlore et qu'on ne peut l'obtenir absolument pur qu'au détriment du rendement.

Lorsque l'acétate de chlorométhyle est ainsi purifié, sa teneur en chlore déterminée par la méthode à la chaux est 32,6 % ; théoriquement il faudrait 32,4 %.

Lorsqu'on le recueille entre 110° et 115° on trouve par la méthode à la chaux 34,8 % de chlore.

Si on augmente la proportion de polyoxyméthylène par rapport à celle du chlorure d'acétylène, on augmente de plus en plus la proportion d'oxyde de méthyle bichloré et celle de diacétate.



Cet acétate est obtenu de la même façon que l'acétate de chlorométhyle. Il est toujours recommandable de partir de produits redistillés pour éviter des polymérisations et par suite une diminution du rendement. De plus, on mettra seulement une pointe de canif de chlorure de zinc fondu et pulvérisé ; si la quantité utilisée est trop

importante la réaction est trop violente, ce qui conduit à des pertes. A la fin de l'ébullition on chauffera le liquide durant un temps variable au bain-marie, dans le but de rendre la réaction plus complète. Le produit de la réaction est rouge sombre et limpide. On fait deux distillations dans le vide, la première pour éliminer le chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique dissous, la seconde pour obtenir l'acétate d' α -chloro-éthyle pur.

Il bout à 40° sous 28 mm. de mercure.

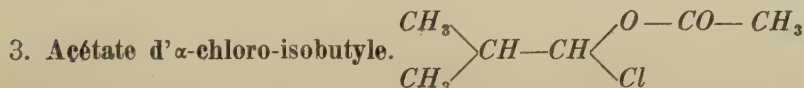
36° sous 24 mm. —

120° sous la pression ordinaire.

La littérature indique E 740	119 - 120°
E 740	113 - 116°
E 746	121,5

Déterminé par la méthode à la chaux j'ai trouvé comme *Cl* % 29,42 : le *Cl* % calculé est 29,21.

Rendement 70 %.



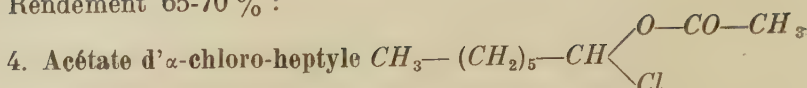
On met dans le ballon une molécule d'isobutanal redistillée et une molécule de chlorure d'acétyle redistillé. A ce mélange, on ajoute une faible pointe de canif de chlorure de zinc fondu et pulvérisé. Aussitôt une réaction violente se manifeste et le liquide entre en ébullition. Pour compléter la réaction on chauffe durant deux à trois heures au bain-marie vers 90°. On fait deux distillations dans le vide ; la première en utilisant une bonne colonne de fractionnement.

J'obtiens comme dans le cas précédent un liquide incolore et limpide, bouillant à 58° sous 24 mm. de mercure. La littérature indique 78° à 81° sous 50 mm. de mercure (1).

<i>Cl</i> % déterminé par la méthode à la chaux	23,3
<i>Cl</i> % calculé	23,6

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 660, 43, 1921.

Rendement 65-70 % :



On opère de la même façon que pour l'acétate d' α -chloro-isobutyle. Mais, dans ce cas, la première distillation ne peut s'effectuer au bain-marie ; le point d'ébullition étant trop élevé. On fera les distillations dans un vide aussi réduit que possible.

C'est un liquide incolore et limpide bouillant à 102° sous 11 mm. de mercure. La littérature indique 104 — 105° sous 15 mm. de mercure (1).

Cl % déterminé par la méthode à la chaux		18,3
Cl % calculé		18,4

Rendement 50 à 60 %.

REMARQUES :

1° Pour obtenir de très bons rendements, il est essentiel de partir de produits fraîchement distillés, de n'ajouter pas trop de chlorure de zinc fondu et pulvérisé ; afin d'éviter un emballement trop vif de la réaction, ce qui donnerait lieu à des produits de polymérisation, comme dans le cas de l'emploi de produits non redistillés.

Cette remarque n'a pas d'importance pour l'acétate de chlorométhyle, mais a son importance pour l'acétate d' α -chloro-éthyle et surtout pour les acétates d' α -chloro-isobutyle et d' α -chloro-heptyle.

2° Pour les acétates d' α -chloro-isobutyle et d'heptyle il est essentiel, pour rendre la réaction très complète, de chauffer durant deux à trois heures au bain-marie.

3° La littérature mentionne, d'une façon générale, des rendements variant entre 50 et 70 % ; pourtant j'ai obtenu très rarement des rendements inférieurs à 60 %, si ce n'est pour le dernier terme de la série.

4° La stabilité des acétates α -chlorés vis-à-vis de la chaleur diminue à mesure que leur nombre d'atomes de carbone augmente.

De ces expériences, j'ai pu conclure que, vis-à-vis de l'eau, cette stabilité augmente au contraire à mesure que le nombre d'atomes de carbone devient plus élevé.

(1) ELLICH et ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 660, 43, 1921.

TROISIÈME CHAPITRE

Condensation des hydrocarbures éthyléniques avec les acétates α -chlorés.

J'étudierai dans ce chapitre :

A) l'action du propène sur les acétates de chloro-méthyle, d' α -chloro-éthyle et d' α -chloro-isobutyle ;

B) l'action de l'isobutylène sur ces mêmes acétates α -chlorés ;

C) la condensation du cyclohexène avec les acétates de chloro-méthyle, d' α -chloro-éthyle, d' α -chloro-isobutyle et d' α -chloro-heptyle ;

D) essai avec l'éthylène.

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, dans chaque condensation, nous serons en présence d'au moins trois corps et parfois six.

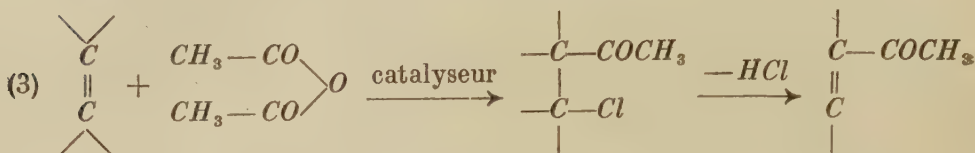
En effet, j'ai d'une part le produit résultant de l'addition normale de l'oléfine avec l'acétate α -chloré,



d'autre part je sais que deux molécules de chloro-acétate en contact avec le catalyseur se décomposent en minime quantité en anhydride acétique et en oxyde α -bichloré suivant la réaction générale :

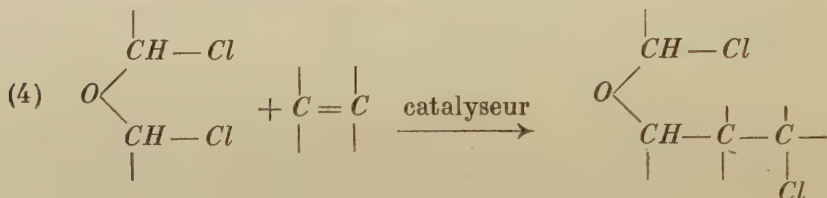


L'anhydride acétique en présence du tétrachlorure d'étain agit comme le chlorure d'acétyle ; de sorte que sa condensation avec l'hydrocarbure éthylnique conduit à une cétone chlorée, qui peut perdre de l'acide chlorhydrique et donner naissance à la cétone éthylnique :

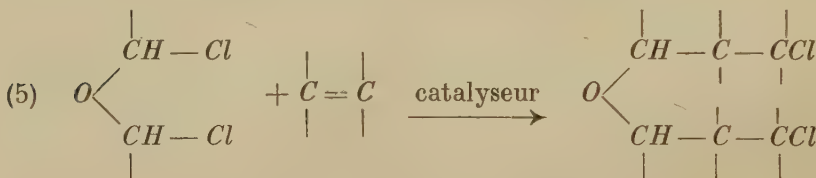


L'oxyde α -dichloré peut réagir avec l'hydrocarbure éthylnique de deux façons différentes :

1° un seul chlore entre en réaction :



2° les deux atomes de chlore entrent en réaction :



Dans la condensation du cyclohexène avec les acétates α -chlorés, j'ai isolé, dans chaque réaction, du chlorure de cyclohexyle résultant de l'action de l'acide chlorhydrique, provenant du tétrachlorure d'étain, sur le cyclohexène.

Tels sont les produits susceptibles de se présenter à la distillation.

Appareil. — L'appareil que j'utilise pour la condensation de l'hydrocarbure éthylnique gazeux avec l'acétate α -chloré est en tous points analogue à celui que j'ai employé pour la préparation de l'hydrocarbure éthylnique ; mais ici les dessécheurs sont connectés par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc avec le vase à réaction, fixé sur une machine à agiter.

L'absorbeur est constitué par un vase à double paroi permettant de refroidir suivant nécessité les produits réagissants. Il est fermé par un bouchon de liège percé de deux trous ; dans l'un je place le tube d'arrivée de gaz, dans l'autre un thermomètre. Cet appareil doit être étanche.

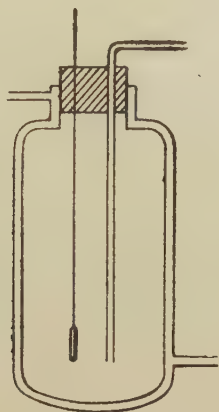


FIG. 2.

Mode opératoire. — Avec l'oléfine gazeuse on opère comme suit :

Le stockeur contenant de l'hydrocarbure éthylénique gazeux, je commence par remplir le mesureur. L'appareil se trouvant en ordre de marche, j'effectue l'addition du catalyseur à l'acétate α -chloré. Cette addition étant terminée, je transvase le complexe ou le mélange dans l'absorbeur, le refroidis par l'eau courante et fais le vide dans le vase à réaction et les dessécheurs. Ensuite, je mets le gazomètre mesureur en communication avec l'absorbeur en ouvrant très légèrement le robinet d'échappement de gaz. Le gaz rentre dans l'appareil et je note le volume de gaz nécessaire au remplissage. Ceci fait, je mets la machine d'agitation en marche. Immédiatement il y a une absorption avec dégagement de chaleur. Cette absorption s'accélère en passant par un maximum, puis se ralentit considérablement.

On réglera l'opération de façon à éviter tout emballement de la réaction. Il faudra, suivant les cas, régler le débit de gaz et même au besoin l'arrêter ; car si la réaction s'échauffe trop ou s'emballe, le résidu de la distillation est très important. En effet, si l'échauffe-

ment est excessif, les corps chlorés perdent partiellement ou totalement leur acide chlorhydrique en se polymérisant. J'ai toujours évité de dépasser 50° durant l'absorption.

J'ai constaté, dans tous les cas, que si l'absorption s'arrête totalement avant la fin de la réaction, c'est-à-dire avant que 10 litres de gaz au moins aient été absorbés pour une demi-molécule d'acétate α -chloré, qu'on peut réamorcer et finir la réaction en refaisant le vide ; car j'impute cet arrêt à la présence d'acide chlorhydrique dans l'atmosphère de l'absorbeur.

L'absorption étant terminée, je ferme le robinet d'arrivée de gaz et jette le contenu du vase à réaction sur de l'eau glacée en quantité aussi petite que possible. J'agite et lorsque le complexe est détruit je transvase le tout dans une ampoule à décanner. Je décante, lave la couche organique à l'acide chlorhydrique à 10 %, la rassemble à l'éther et la sèche sur du chlorure de calcium anhydre.

A) Condensation du propène avec les acétates α -chlorés.

I. — ACTION DU PROPÈNE SUR L'ACÉTATE DE CHLOROMÉTHYLE.

L'addition d'un quart de molécule de tétrachlorure d'étain à une demi-molécule de chloro-acétate de méthyle se fait dans une fiole conique bouchée par un bouchon de liège et percé de deux trous ; dans l'un je mets une ampoule à brome, dans l'autre s'engage un tube de dégagement. L'addition du catalyseur se fait goutte à goutte en agitant et en refroidissant sous eau courante. Il faut éviter l'échauffement, qui altère les produits en réaction. L'acétate de chlorométhyle qui est incolore et limpide devient par suite de l'addition du catalyseur jaune et visqueux, ce qui prouve qu'il y a formation d'un complexe. Si l'échauffement est trop considérable, le liquide devient rouge-noirâtre et tellement épais qu'il se meut difficilement même lors d'une agitation énergique ; ce qui rend difficile l'absorption du propène. Par repos prolongé du complexe, on obtient le même résultat.

Généralement, pour une demi-molécule de chloro-acétate de méthyle, 8 à 10 litres de propène sont rapidement absorbés. Après

l'absorption des 8 litres, le thermomètre indiquait + 33°. Après un certain temps la température descendait et lorsque 10 litres furent absorbés il était à + 24°. Lorsque l'absorption était finie il marquait + 22°. On continue l'opération suivant le mode opératoire général.

Les distillations effectuées sur diverses préparations se présentent toutes de la même façon. Voici un exemple :

Fraction I.	28°/25 mm. - 75°/20 mm.	12 gr.
II.	80°/20 mm. - 107°/20 mm.	19 gr.
III.	107°/20 mm. - 140°/20 mm.	7 gr.
IV	résidu	15 gr.

Etude des fractions. — La distillation de la première fraction à la pression ordinaire me met en présence :

1° de l'acétate de chlorométhyle passant entre 110° - 115° ;

2° de la méthylpropénylecétone $CH_3-CH=CHCOCH_3$ résultant de la méthyl- β -chloropropylecétone par perte d'acide chlorhydrique durant la distillation. Elle bout à 122°. La cétone chlorée perdant de l'acide chlorhydrique durant la distillation, la température monte lentement ; la distillation est toujours la même. Pour obtenir un produit qui bout intégralement à 122°, il faut soumettre le distillat à un traitement spécial qui enlève tout le chlore.

3° finalement passe la méthyl- β -chloropropylecétone, $CH_3-CHCl-CH_2COCH_3$.

KONDAKOW (1) avait obtenu cette cétone en condensant le propène avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc. Elle bout à 159°-161°.

Ces deux cétones donnent des semi-carbazones.

La deuxième fraction, jointe au résidu de la première distillation, et soumise à la distillation fractionnée me donnait la chloro-acétine cherchée de formule :



et bouillant à 82°-84° sous 27 mm. de mercure.

Pour la caractériser j'ai déterminé son poids moléculaire par

(1) Ж, 26, 15.

cryoscopie dans le benzène anhydre et sa teneur en chlore par la méthode à la chaux.

Le poids moléculaire trouvé a été de 153 (1) au lieu de 151 théorique, la teneur en chlore % 24,2 au lieu de 23,7 % chiffre théorique.

Le rendement fut de 26 % du rendement théorique, calculé en tenant compte de l'acétate de chlorométhyle récupéré.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, soluble dans les solvants organiques usuels.

La distillation de la troisième fraction se présentait de la façon suivante :

a) 33°/30 mm. - 122°/30° mm.

b) 122°/30 mm. - 150°/30 mm.

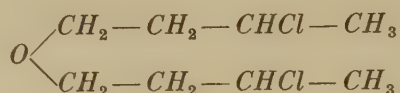
palier à 123°-125°/30 mm.

c) résidu.

De la fraction b) j'ai isolé le produit bouillant à 123°-125°/30 mm. J'ai pris le poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène et j'ai trouvé 197.

Le dosage de chlore par la méthode à la chaux me donne une teneur en chlore de 35,5 %.

Me référant à la réaction (5) je peux dire qu'il s'agit du produit de formule :



en effet le poids moléculaire calculé de ce corps est 200 et sa teneur en chlore calculée 35,5 %.

C'est un liquide incolore, soluble dans les solvants organiques usuels.

La fraction a) redistillée se comporte d'une façon identique ; de sorte que je ne suis pas parvenu à en isoler un corps pur ; néanmoins, par le dosage de chlore, j'ai pu m'assurer que cette fraction contenait

(1) Pour tous les P. M. voir tableau. Les abaissements cryoscopiques ont été mesurés par le thermomètre Beeckmann. L'extrapolation a été faite en prolongeant la droite à l'origine.

le produit résultant de la réaction (4). Au quatrième chapitre, je donnerai en détail la préparation de ces deux derniers corps ; leur comparaison avec les corps obtenus dans mes réactions actuelles me permettra de m'assurer d'une façon certaine de leur présence et de leur existence effective.

Dans l'espoir d'augmenter le rendement et de pouvoir conduire l'opération plus aisément, c'est-à-dire écarter le danger d'échauffement, j'ai fait une condensation en présence d'un diluant tel que le tétrachlorure de carbone anhydre.

La solubilité du propène dans le tétrachlorure de carbone est de l'ordre d'une molécule dans 200 gr. de tétrachlorure de carbone.

Dans cette condensation j'ai mis en œuvre une demi-molécule d'acétate de chlorométhyle, un quart de molécule de tétrachlorure d'étain. J'opère comme précédemment, mais la réaction est effectuée en présence de 200 gr. de tétrachlorure de carbone anhydre. Il n'y avait durant l'absorption aucun échauffement visible ; 9,660 l. de propène furent absorbés en cinq jours et cinq nuits. Donc absorption beaucoup trop lente et, de plus, le rendement n'était guère amélioré. La distillation se présentait de la même façon que dans le cas précédent.

Dans une autre opération j'ai fait réagir le propène sur l'acétate de chlorométhyle brut pour prouver qu'en suivant ce mode opératoire le rendement n'était nullement amélioré.

Je reviendrai sur cette condensation lors de l'action de l'isobutylène avec les acétates α -chlorés.

Mode opératoire. — On met dans le vase à réaction le produit total provenant de l'action de 90 gr. de polyoxyméthylène sur 120 gr. de chlorure d'acétyle en présence de 2 gr. $1/2$ de chlorure de zinc et laisse agir le propène suivant le mode opératoire général.

Dix-huit litres de propène furent absorbés en 1 h. 40. L'absorption s'étant arrêtée je refais très facilement le vide. L'opération a duré 15 heures et 42 litres de propène furent absorbés.

Le produit net pesait après absorption 277 gr. ($120 + 90 + 2,5 + 64 = 276,5$). Le produit fut jeté sur l'eau glacée, lavé à l'eau jusqu'à élimination de zinc dans les eaux de lavage et la couche organique fut séchée sur du chlorure de calcium.

Distillation :

I.	40°/42 mm. - 46°/25 mm.....	30 gr.
II.	57°/29 mm. - 133°/29 mm.....	83 gr.
III.	133°/20 mm. - 170°/29 mm.....	72 gr.
IV.	reste dans le ballon	20 gr.

Par distillation fractionnée des fractions II et III j'ai obtenu dans un premier tour les fractions suivantes :

a)	30°/34 mm. - 70°/24 mm.....	22 gr.
b)	70°/24 mm. - 105°/24 mm.....	37 gr.
c)	105°/24 mm. - 120°/24 mm.....	11 gr.
d)	120°/24 mm. - 170°/24 mm.....	73 gr.
e)	résidu	12 gr.

J'ai donné cette distillation en détail pour bien prouver qu'en partant de l'acétate de chlorométhyle brut le rendement n'était nullement amélioré puisqu'il n'est que de 18 % du rendement théorique ; de plus l'étude de la réaction serait extrêmement difficile par suite du nombre plus élevé des corps pouvant entrer en réaction, ce qui ressort de la mauvaise distillation de la fraction de queue. Je montrerai plus loin que cette méthode est difficilement applicable avec les autres acétates α -chlorés.

II. — ACTION DU PROPÈNE SUR L'ACÉTATE
D' α -CHLORO-ÉTHYLE.

L'addition d'un quart de molécule de tétrachlorure d'étain à une demi-molécule d'acétate d' α -chloro-éthyle se fait de la même façon que pour l'acétate de chlorométhyle. Avec l'acétate d' α -chloro-éthyle, la formation du complexe se fait avec un dégagement plus important de chaleur.

L'opération de condensation se conduit comme précédemment. L'absorption est plus violente qu'avec l'acétate de chlorométhyle. Aussi faut-il conduire l'opération avec un très faible débit de gaz au début, de façon à éliminer l'emballement de la réaction, qui entraînerait des polymérisations et par suite, à la distillation, un résidu très important et un très mauvais rendement. En quelques minutes 10 à 12 litres sont absorbés.

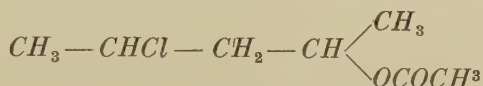
Les eaux de lavage sont colorées en rouge sang, alors que dans les autres cas elles sont jaunes.

Les distillations donnent les fractions suivantes :

I.	30°/43 mm. - 93°/43 mm.....	7 gr.
II.	93°/43 mm. - 101°/43 mm.....	17 gr.
III.	102°/43 mm. - 150°/43 mm.....	8 gr.
IV.	résidu	10 gr.

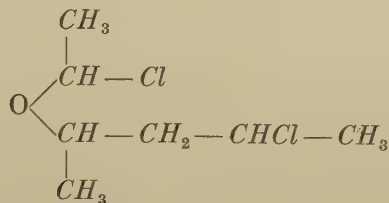
De la première fraction, j'ai isolé l'acétate d' α -chloro-éthyle et les cétones résultant de la réaction (3), c'est-à-dire la méthylpropényl-cétone et la méthyl- β -chlorpropylcétone.

La deuxième fraction, jointe au résidu de la première et, soumise à la distillation m'a donné la chloro-acétine cherchée de point d'ébullition 99°-101° sous 43 mm. de mercure et de formule :



Le poids moléculaire calculé est 164 ; j'ai trouvé par cryoscopie dans le benzène anhydre 165.

La teneur en chlore est supérieure à celle, qui est prévue par la théorie ; j'impute cet excès de chlore à la difficulté qu'on éprouve à séparer la chloro-acétine de l'oxyde chloré :



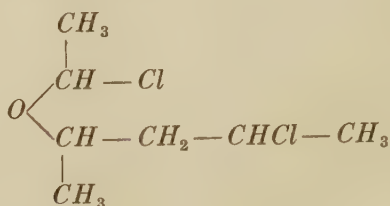
ou à la présence d'un produit de polymérisation résultant de la condensation de l'anhydride acétique, c'est-à-dire du chlorure d'acétyle avec le propène.

Rendement 20 % du rendement théorique.

La troisième fraction distille comme suit :

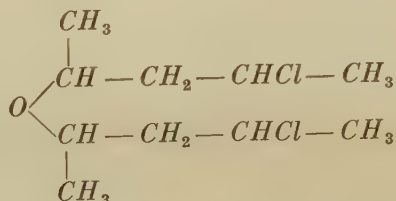
a)	95°/37 mm. - 124°/37 mm.	1,5 gr.
b)	124°/37 mm. - 140°/37 mm.....	6 gr.

La fraction a) doit probablement contenir :



le dosage de chlore l'indique et par analogie avec les autres cas.

La fraction b) redistillé donne à la distillation un palier à 130°-132° sous 37 mm. de mercure. La détermination du poids moléculaire et le % de chlore m'ont prouvé que je me trouve en présence du corps de formule :



En effet, j'ai trouvé comme poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène 232 et comme % de chlore déterminé par la méthode à la chaux 30,9 ; théoriquement il faudrait trouver respectivement 227 et 31,2 %.

III. — ACTION DU PROPÈNE SUR L'ACÉTATE D'α-CHLORO-ISOBUTYLE.

Lorsqu'on additionne, goutte à goutte en refroidissant, un quart de molécule de tétrachlorure d'étain anhydre à une demi-molécule d'acétate d'α-chloro-isobutyle on obtient un liquide sirupeux, qui du jaune passe au rose. L'addition trop rapide ou trop brusque du catalyseur à l'acétate α-chloré conduit à une masse rougeâtre très visqueuse, ce qu'il faut éviter ; car si la masse est trop visqueuse l'absorption se fait plus difficilement.

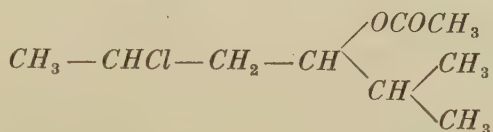
La condensation se conduit suivant le mode opératoire général. La réaction d'absorption est moins violente et plus lente que dans les autres cas ; aussi l'opération se conduit plus aisément.

Distillation :

I.	35°/75 mm. - 67°/25 mm.	30 gr.
II.	67°/25 mm. - 119°/25 mm.	27 gr.
III.	119°/25 mm. - 150°/25 mm.	22 gr.
IV.	reste dans le ballon	5 gr.

L'étude des fractions me conduit à l'identification des corps suivants ; d'abord, dans la fraction de tête, les cétones résultant de la réaction (3) et l'acétate d' α -chloro-isobutyle.

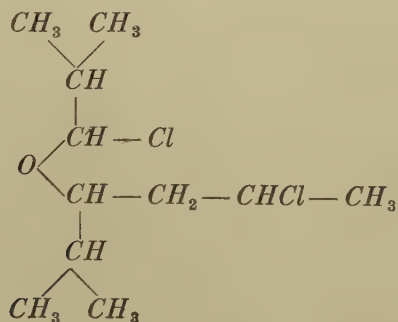
De la seconde fraction, j'ai extrait la chloro-acétine cherchée de formule :



théoriquement, le poids moléculaire et le % de chlore sont respectivement, 192 et 18,4 %. J'ai trouvé comme poids moléculaire, par cryoscopie dans le benzène anhydre, 193 et la teneur en chlore déterminée par la méthode à la chaux 18,1 %. Son point d'ébullition est 98° - 101° sous 22 mm. de mercure. Rendement : 25 à 28 % du rendement théorique, en tenant compte de l'acétate d' α -chloro-isobutyle récupéré.

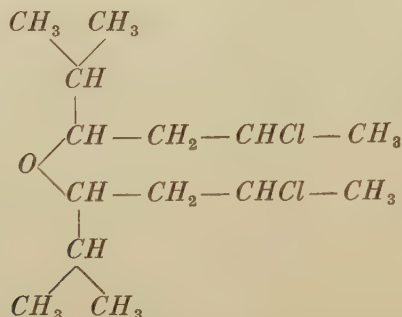
C'est un liquide incolore, soluble dans les solvants organiques usuels.

La distillation fractionnée de la troisième fraction m'a mis en présence de deux corps ; d'abord le corps résultant de la réaction (4) et représenté par la formule :



Il a comme point d'ébullition 120°-126° sous 19 mm. de mercure. C'est un liquide jaune visqueux. Il a pour poids moléculaire calculé 246 et pour chlore % 29,2. Pratiquement, par cryoscopie dans le benzène, j'ai trouvé 243 et, pour le chlore % déterminé par la méthode à la chaux, 28,9.

Ensuite, j'ai isolé le corps résultant de la réaction (5) et qui a pour formule :



Il bout à 133°-135° sous 17 mm. de mercure. Son poids moléculaire et % de chlore théorique sont 283 et 25 %. La méthode cryoscopique dans le benzène et la méthode à la chaux donnent respectivement 288 et 24,5 % de chlore.

Au chapitre suivant, j'exposerai leur méthode d'obtention.

Dans certaines préparations, ces corps perdent à la distillation du chlore ; le dosage et le poids moléculaire m'ont permis de conclure dans ces cas à leur réelle présence.

Une condensation d'acétate d' α -chloro-isobutyle avec le propène en présence de chlorure d'aluminium anhydre et dissous dans le nitrobenzène n'a nullement amélioré le rendement.

Le tétrachlorure d'étain reste le meilleur catalyseur pour les condensations du propène avec les acétates α -chlorés ; mais il faut toujours en utiliser un quart de molécule pour une demi-molécule d'acétate α -chloré, car j'ai pu constater, par un grand nombre d'essais, que, si on l'utilisait en faible quantité, on n'obtenait que peu de chloro-acétine cherchée.

B) Condensation de l'isobutylène avec les acétates α -chlorés.

Les condensations de l'isobutylène avec les acétates α -chlorés sont identiques en ce qui concerne l'appareillage et le mode opératoire, aux condensations précédentes. La réaction d'absorption est plus violente qu'avec le propène.

I. — ACTION DE L'ISOBUTYLÈNE SUR L'ACÉTATE DE CHLOROMÉTHYLE.

Je mets en œuvre, comme dans les cas précédents, un quart de molécule de tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé pour une demi-molécule de chloro-acétate.

La réaction d'absorption de l'isobutylène avec l'acétate de chlorométhyle est plus violente que dans les cas précédents ; pour éviter l'emballement de la réaction il faut maintenir un petit débit de gaz et une bonne agitation avec refroidissement au début de l'opération. Dans la plupart des cas, 12 litres d'oléfine sont facilement absorbés. Lorsque l'absorption est finie, on jette le produit total de la condensation sur l'eau glacée, agite et décante la couche organique, la lave à l'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à élimination de l'étain dans les eaux de lavages, la rassemble à l'éther et la sèche sur du chlorure de calcium.

Distillation :

I. 27°/44 mm. - 60°/11 mm.....	15 gr.
II. 60°/11 mm. - 95°/11 mm.....	21 gr.
III. 95°/11 mm. - 120°/11 mm.....	8 gr.
IV. résidu	20 gr.

Etude des fractions. — De la première fraction, j'ai isolé par distillation à la pression ordinaire de l'acétate de chlorométhyle et de l'oxyde de mésityle bouillant à 130° - 131°. La littérature indique 130° - 131° (1).

(1) MANNICH, *Ber.*, 41, 575.

Cette cétone a été obtenue par KONDAKOW (1) en liquéfiant dans un tube contenant du chlorure de zinc et du chlorure d'acétyle à -20° autant d'isobutylène qu'exige le rapport $C_4H_8 + CH_3COCl$. Si on laisse ensuite ce tube scellé pendant 10 minutes à la température ordinaire, il s'échauffe, tandis que le chlorure de zinc fond et se colore en brun et que le volume du mélange primitif se réduit. Si on modère la réaction par un fort refroidissement il reste dans le tube le résidu d'isobutylène et de chlorure d'acétyle. A la fin de cette réaction, après que l'isobutylène ait été distillé, le contenu du tube est versé dans de l'eau glacée, y est lavé et ensuite agité avec une solution de soude caustique concentrée. En ce cas l'odeur des produits primitifs de la réaction fait place à celle de l'oxyde de mésityle, qui contient cependant une assez notable quantité de chlore même lorsqu'il reste pendant 4 jours sur de la soude. Ce n'est que le traitement définitif par l'oxyde d'argent humide qui donne le produit tout à fait exempt de chlore, soluble dans l'eau et bouillant à $128-130^{\circ}$.

De tout ceci, il résulte que l'oxyde de mésityle, que j'obtiens dans toutes mes fractions de tête et qui provient de la cétone chlorée correspondante par perte d'acide chlorhydrique à la distillation, distille très mal et que pour l'obtenir pur, c'est-à-dire pour avoir un produit bouillant bien, il faut le soumettre à un traitement spécial enlevant tout le chlore. Ce résultat peut être obtenu par l'oxyde d'argent humide ou plus simplement en faisant bouillir le produit durant une heure avec de la diméthylaniline. On lave ensuite avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis de nouveau à l'eau et extrait au benzène, sèche la couche organique sur du chlorure de calcium. On distille d'abord le benzène, et ensuite le produit résiduel à la pression ordinaire.

Le produit provenant de la méthyle- β -chloro-propylcétone par perte d'acide chlorhydrique est soumis au même traitement.

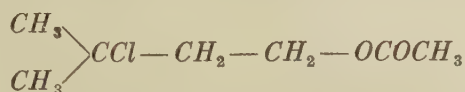
Par distillation fractionnée de la fraction de tête dans le vide, j'ai obtenu la méthyl- β -chlorisobutylcétone bouillant à $46^{\circ}-51^{\circ}$ sous 14 mm. de mercure.

Pour l'identifier, j'ai pris son poids moléculaire par cryoscopie

KONDAKOW, *Bz.*, 3, 7, 582.

dans le benzène, j'ai trouvé 137 ; valeur calculée 135. Cette cétone n'est pas mentionnée dans la littérature.

De la fraction intermédiaire, j'ai isolé la chloro-acétine cherchée de formule :



et bouillant à 80°-85° sous 22 mm. de mercure ou 70°-75° sous 14 mm. de mercure.

La distillation se présente comme suit :

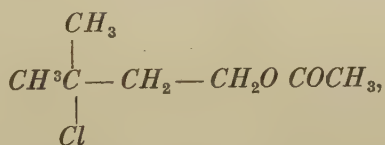
a) à 60°/14 mm. - 70°/14 mm.....	0,5 gr.
b) à 70°/14 mm. - 75°/14 mm.....	15,7 gr.
c) à 76°/14 mm. - 81°/14 mm.....	4 gr.

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène anhydre me donne 164 : théoriquement il faut 164. La fraction c) indique comme poids moléculaire 171.

Le chlore trouvé par la méthode à la chaux est 21,1 %, le chlore théorique 21,6 %.

Je puis donc certifier que la fraction 70°-75°/14 mm. ou 80°-85°/22 mm. est bien constituée par la chloro-acétine cherchée.

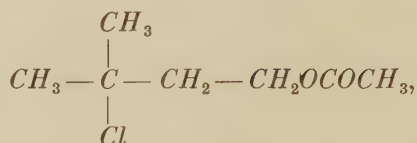
Je ne suis pas d'accord sur ce point avec COSTIN D. NENITZESCU et VALERIA qui dans un mémoire publié dans les *Ber.* (p. 676, mai 1941) citaient pour la chloro-acétine de formule :



un point d'ébullition de 112°/25 mm.

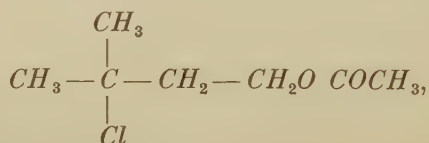
Lors de la publication de leur travail, ma méthode de condensation des hydrocarbures éthyléniques avec les acétates α -chlorés était déjà au point ; mais j'étais à la recherche du mécanisme de la réaction dont COSTIN D. NENITZESCU et VALERIA ne soufflent mot. Ils indiquent simplement qu'ils ont fait deux condensations : l'une avec le cyclohexène et l'acétate de chlorométhyle brut, l'autre avec l'isobutylène et l'acétate de chlorométhyle brut en présence de chlorure de zinc comme catalyseur.

Pour la chloro-acétine :



ils n'indiquent ni dosage de chlore ni détermination de poids moléculaire ; ils citent simplement un point d'ébullition et un rendement de 85 % calculé à partir de l'acétate de chlorométhyle.

D'après le point d'ébullition qu'ils citent, je suis certain qu'il ne s'agit pas de la chloro-acétine de formule :



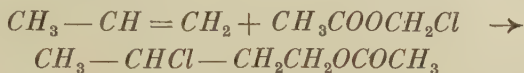
et j'ai toutes raisons de croire, d'après leur mode opératoire, que l'on a affaire à un produit résultant de la condensation de l'oxyde de méthyle dichloré avec l'isobutylène. En effet l'acétate de chlorométhyle brut, qu'ils employaient, a été préparé en partant de 180 gr. de polyoxyméthylène et 240 gr. de chlorure d'acétyle en présence de 5 gr. de chlorure de zinc, ce qui fait six molécules de polyoxyméthylène pour trois molécules de chlorure d'acétyle. Or, DESCUDE (1) a démontré que si on faisait entrer en combinaison jusqu'à deux molécules de CH_2O pour une molécule de chlorure d'acétyle, on augmentait ainsi de plus en plus la proportion d'oxyde de méthyle dichloré et celle du diacétate de méthylène et il conclut en disant : si l'on a en vue la préparation de l'acétate de chlorométhyle on ne devra mettre qu'un léger excès de polyoxyméthylène.

Puisque l'oxyde de méthyle dichloré était présent en forte proportion, les auteurs précités ont cru obtenir la chloro-acétine cherchée, alors qu'il ne s'agissait que d'un produit résultant de la condensation de l'isobutylène avec l'oxyde de méthyle dichloré.

En ce qui concerne le rendement en chloro-acétine réelle, j'ai prouvé, lors de la condensation du propène avec l'acétate de chloro-

(1) DESCUDE, *Bl.*, 3, 27, 869.

méthyle, qu'en appliquant le mode opératoire de COSTIN D. NENITZESCU et VALERIA on n'avait seulement un rendement de 18 % (calculé à partir de l'acétate de chlorométhyle, compte tenu de l'acétate de chlorométhyle récupéré) par rapport au rendement théorique de la réaction :



Pour consolider mes dires, j'ai donné la distillation avec les quantités obtenues pour chaque fraction.

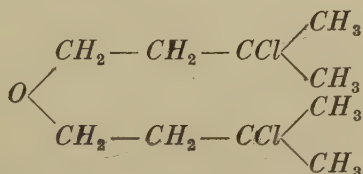
J'ai constaté également que, dans cette condensation, la fraction de queue était la plus importante, alors que dans mes condensations, cette fraction est toujours la plus petite généralement, ce qui contribue à confirmer que les auteurs précédents ont obtenu un produit résultant de la condensation de l'isobutylène avec l'oxyde dichloré.

Une opération de condensation bien conduite me donne un rendement en chloro-acétine véritable de 26 % du rendement théorique, calculé en tenant compte de l'acétate de chlorométhyle récupéré.

La troisième fraction me fournit par distillation, comme dans les autres cas, deux fractions :

- la première de ces fractions bout très mal,
- la seconde distille à la température fixe de 113°-115° sous 15 mm. de mercure.

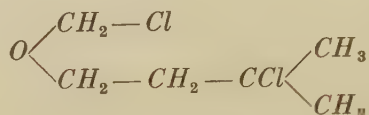
La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène et le dosage de chlore par la méthode à la chaux m'ont donné respectivement 226 et 31 % ; de sorte que je me trouve en présence de corps de formule :



En effet, il a comme poids moléculaire 227 et comme chlore calculé 31,2 %.

La fraction de queue que j'obtiens dans toutes les condensations de l'isobutylène avec l'acétate de chlorométhyle passe générale-

ment à la distillation entre 108° - 132°/25 mm. de même en faisant agir l'isobutylène sur l'oxyde de méthyle dichloré, on obtient une fraction distillant entre le même intervalle de température. Cette fraction se divise en deux ; l'une distillant très mal, l'autre bouillant très bien. Le dosage du chlore dans la fraction qui bout mal et l'intervalle des températures dans lequel ce produit distille me permettent de présumer la présence dans cette fraction du corps de formule :



il devait bouillir d'après la différence moyenne des températures constatées entre la chloro-acétine cherchée et le produit résultant de la condensation de l'hydrocarbure éthylénique avec l'oxyde α -dichloré dans lequel un chlore entre en réaction, aux environs de 112°/25 mm. Cette température est celle que citent COSTIN D. NENITZESCU et VALERIA. Il est donc probable que c'est le corps obtenu par eux dans leur condensation.

II. — ACTION DE L'ISOBUTYLÈNE SUR L'ACÉTATE D' α -CHLORO-ÉTHYLE.

Dans cette réaction l'absorption se fait déjà sans agitation et avec échauffement ; aussi la réaction d'absorption est-elle violente et pour une demi-molécule d'acétate α -chloré et un quart de molécule de tétrachlorure d'étain anhydre, 10 à 15 litres sont facilement absorbés d'un seul trait. On prendra soin d'éviter l'emballement de la réaction ; car si le produit s'échauffe de trop, le résidu sera très important et le rendement considérablement plus bas : il peut tomber entre 10 et 15 % du rendement théorique.

J'ai essayé à plusieurs reprises, pour éviter les échauffements trop excessifs lorsque l'absorption marchait très bien, de faire mes condensations dans de la glace, mais à chaque essai l'absorption se faisait très mal ; de plus il y avait un dégagement gazeux qui provoquait de la surpression. J'ai observé le même phénomène lors de la condensation de l'acétate de chlorométhyle avec l'isobutylène et le propène.

La réaction d'absorption étant finie, on achève l'opération comme dans le cas précédent.

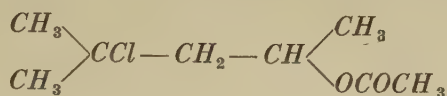
Distillation :

Les distillations se présentent généralement comme suit :

I.	27°/47 mm. - 66°/21 mm.....	14 gr.
II.	65°/20 mm. - 115°/20 mm.....	20 gr.
III.	115°/20 mm. - 139°/20 mm.....	10 gr.
IV.	résidu	12 gr.

Etude des fractions. — La première fraction me donne les mêmes corps que dans les condensations précédentes, c'est-à-dire de l'acétate d' α -chloro-éthyle, de l'oxyde de mesityle et de la méthyl- β -chloro-isobutylcétone.

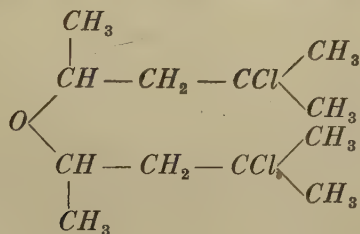
La fraction (2), jointe au résidu de la première et soumise à la distillation me donne un corps passant à 86° - 87° sous 17 mm. de mercure. La détermination du poids moléculaire par cryoscopie et le % de chlore déterminé par la méthode à la chaux me donne respectivement 181 et 19,7 %. Je me trouve donc en présence du corps de formule :



En effet cette chloro-acétine a pour poids moléculaire théorique 178 et comme chlore % calculé 19,9 %.

Rendement : 20 % du rendement théorique.

La troisième fraction redistillée donne un palier à 130° - 131° sous 21 mm. de mercure. L'étude de ce palier et notamment la détermination du poids moléculaire et le chlore % m'indique que je suis en présence du corps résultant de la réaction (5) de formule :



En effet par cryoscopie j'ai trouvé comme poids moléculaire 251 et comme chlore % par la méthode à la chaux 27,6 %. Théoriquement il fallait trouver 255 et 27,8 %.

Lorsqu'on condense l'isobutylène avec l'acétate d' α -chloro-éthyle en présence de chlorure de zinc fondu et pulvérisé, il y a absorption. L'absorption n'est pas si rapide qu'avec le tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé. La distillation se présente comme précédemment, le rendement n'est nullement amélioré. La coloration du produit de condensation avant la reprise par l'eau est rouge noirâtre comme dans le cas du tétrachlorure d'étain.

Lorsqu'on soumet de l'acétate d' α -chloro-éthyle à l'action de l'isobutylène en absence de tout catalyseur il y a absorption. 10 gr. d'acétate d' α -chloro-éthyle plongé dans de la glace absorbent 800 cc. d'isobutylène, par contre à la température ordinaire, 300 cc. seulement. La distillation du produit prouve que cette absorption résulte d'une simple dissolution de l'isobutylène dans l'acétate α -chloré.

Je sais qu'il faut toujours utiliser un quart de molécule de tétrachlorure d'étain pour une demi-molécule d'acétate α -chloré ; en effet une condensation faite avec une demi-molécule d'acétate d' α -chloro-éthyle en présence de 1 cc. de tétrachlorure d'étain me donnait à la distillation les fractions de tête et de queue ; mais seulement des traces de la fraction intermédiaire. J'ai constaté cette observation dans des nombreux cas, ce qui prouve que le tétrachlorure d'étain entre dans la réaction.

Ce mode de condensation est un moyen pour obtenir assez facilement en minime quantité, mais avec un très mauvais rendement, le produit résultant de la condensation de l'oxyde α -dichloré avec l'oléfine.

III. — ACTION DE L'ISOBUTYLÈNE SUR L'ACÉTATE D' α -CHLORO-ISOBUTYLE.

L'absorption se fait déjà par contact avec échauffement et sans agitation. La réaction d'absorption est un peu moins violente que dans les autres cas. Aussi l'opération est plus facile à conduire, on obtient moins de résidu et le rendement est amélioré.

Pour 47 gr. d'acétate d' α -chloro-isobutyle 11 à 13 litres sont facilement absorbés sans refaire le vide. Le liquide passe du jaune au rouge, puis vire vers le rouge noirâtre et devient de plus en plus épais. On évitera avec soin l'échauffement de la réaction ; je n'ai jamais dépassé 50°. Lorsqu'on s'est assuré de la fin de l'absorption on jette le produit total de condensation sur de l'eau glacée, lave à l'eau jusqu'à élimination d'étain dans les eaux de lavage et termine comme dans les autres cas cités.

Dans l'exemple de distillation que je donne je suis parti de 47 gr. d'acétate α -chloré auquel j'ai additionné 8,5 cc. de tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé (15 cc. de $SnCl_4 = 32,5$ gr.).

Le poids net après absorption fut de 100 gr. Après le lavage et le séchage le poids du produit organique était de 75 gr. Il y avait donc une perte de 25 gr. pratiquement ; théoriquement la perte devait être nulle. Dans toutes les condensations précédentes j'ai constaté des pertes après les lavages, parfois assez importantes. Ces pertes sont constituées dans leur majeure partie ; d'abord par de l'acétate α -chloré, qui n'a pas réagi et qui se décompose en partie dans les eaux de lavage ; ensuite dans certains cas, comme celui qui m'occupe par l'hydrocarbure éthylénique dissous dans l'acétate α -chloré, oléfine qui n'est pas entrée en réaction et qui se dégage lors des lavages et lorsqu'on fait le vide.

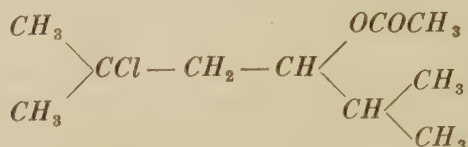
Ainsi dans l'exemple que je cite le poids net avant la distillation était de 75 gr. Le vide se faisant très difficilement à cause du dégagement gazeux. La distillation se présente généralement comme suit :

I.	26°/37 mm. - 82°/22 mm.....	9 gr.
II.	82°/22 mm. - 120°/22 mm.....	26 gr.
III.	120°/22 mm. - 156°/22 mm.....	9 gr.
IV.	reste dans le ballon	5 gr.

Etude des fractions. — La première fraction me donnait à la distillation de l'oxyde de mésityle, de la méthyl- β -chloro-isobutylcétone et de l'acétate d' α -chloro-isobutyle.

De la deuxième fraction j'ai isolé par distillation un produit bouillant à 106°-110° sous 20 mm. de mercure, ayant pour poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène anhydre 207 et pour

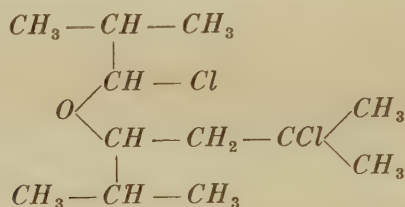
chlore % déterminé par la méthode à la chaux 17 %, il s'agit donc de la chloro-acétine de formule :



En effet ce corps a pour poids moléculaire 207 et comme chlore % 17,2.

Le rendement varie entre 27 et 32 % du rendement théorique calculé en tenant compte de l'acétate d' α -chloro-isobutyle récupéré.

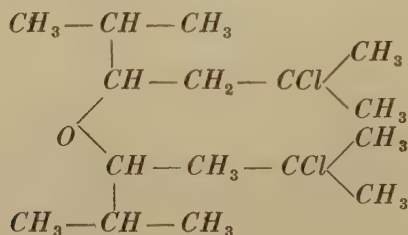
La fraction 3) resoumise à la distillation m'a donné deux paliers ; le premier palier à 135° sous 18 mm. de mercure. Le dosage du chlore et la détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène anhydre m'a montré qu'il s'agissait du corps de formule :



En effet j'ai trouvé respectivement pour poids moléculaire et chlore % 253 et 27,7, alors que théoriquement le poids moléculaire et % de chlore sont 257 et 27,6.

Obtenu d'une autre façon ce corps distillait à 127°-132°/14 mm.

Le second palier fut obtenu à 148°-151°/20 mm. de mercure, il s'agissait du produit de formule :



La cryoscopie m'a donné 318 et le dosage de chlore déterminé par la méthode à la chaux 17 %, théoriquement il fallait trouver 311 et 17,4 %.

C) Condensation du cyclohexène avec les acétates α -chlorés.

Dans ce paragraphe je décrirai la condensation du cyclohexène avec l'acétate de chlorométhyle, d' α -chloro-éthyle, d' α -chloro-isobutyle et d' α -chloroheptyle en présence de catalyseurs différents.

Toutes ces condensations ont été effectuées dans le même appareil.

Appareil. — L'appareil se compose d'un ballon à trois tubulures. La tubulure centrale est bouchée par un bouchon de liège percé d'un trou, dans celui-ci s'engage un agitateur rotatif. Une des ouvertures latérales est bouchée par un bouchon de liège percé de deux trous ; dans l'un des trous on place un thermomètre, dans l'autre un tube de dégagement des gaz. L'autre tubulure latérale est bouchée par un bouchon de liège percé d'un trou, dans celui-ci on place une boule à brome. Le ballon est refroidi selon la condensation soit par un mélange réfrigérant (glace plus sel), soit par de la glace ou de l'eau tout simplement.

1^o ACTION DU CYCLOHÉXÈNE SUR L'ACÉTATE DE CHLOROMÉTHYLE.

Dans le ballon à trois tubulures on mélange une demi-molécule de cyclohexène avec une demi-molécule d'acétate de chlorométhyle. La température descend de $+ 20^{\circ}$ à $+ 16^{\circ}$.

On refroidit à $- 14^{\circ}$ et on additionne goutte à goutte sous bonne agitation 32,5 gr. = 15 cc., soit un quart de molécule de tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé. L'addition du catalyseur ne provoque pas de dégagement important de chaleur. Après cinq minutes la température remonte à $- 12^{\circ}$. La moitié du tétrachlorure d'étain étant introduit en dix minutes la température monte à $- 2^{\circ}$. Si on arrête l'addition et l'agitation, la température monte ; ainsi après cinq minutes de $- 2^{\circ}$ elle monte à $+ 8^{\circ}$. Si on arrête l'addition en continuant l'agitation la température descend. Le reste de tétrachlorure d'étain est ajouté, la température restant entre $- 2^{\circ}$ et $+ 0^{\circ}$. La température se maintient ensuite à $- 5^{\circ}$. Je la laisse remonter peu à peu à plus 15° , ce résultat est atteint après 4 heures. J'ajoute ensuite 250 cc. d'eau

à la température ordinaire et agite, la température remonte à $+24^{\circ}$. La couche organique décantée est lavée à l'eau jusqu'à élimination de l'étain dans les eaux de lavage ; on rassemble à l'éther et sèche sur du chlorure de calcium.

Durant l'addition du tétrachlorure d'étain le mélange passe par les colorations suivantes : jaune, orange, rouge, rouge sang et finalement rouge noirâtre épais. Par la reprise à l'eau cette dernière coloration disparaît et fait place à un liquide jaune clair.

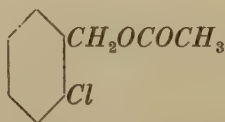
Distillation. — Après avoir chassé l'éther les premières distillations de mes condensations se présentent comme suit :

I.	35°/87 mm. - 75°/18 mm.	64 gr.
II.	75°/18 mm. - 125°/18 mm.	16 gr.
III.	125°/18 mm. - 191°/18 mm. :.....	5 gr.
IV.	résidu.....	5 gr.

En soumettant ces fractions à la distillation fractionnée j'ai isolé les corps suivants :

— de la fraction de tête soumise à la distillation sous pression ordinaire, j'ai extrait du cyclohexène, de l'acétate de chlorométhyle et du chlorure de cyclohexyle bouillant à 141° - 143° .

— de la deuxième fraction, jointe au résidu de la première, j'ai isolé par distillation, de l'acétylchlorocyclohexane et parfois en minime quantité de l'acétylcyclohexène. Ces cétones ont été caractérisées par la détermination du point de fusion de leurs semicarbazones ; je décrirai au chapitre suivant leur mode opératoire et quelques dérivés caractéristiques de l'acétylchlorocyclohexane et de l'acétylcyclohexène étudiés par M. BARBOT et que j'ai eu l'occasion de confirmer par mes propres expériences dans le présent travail. Ensuite j'ai extrait la chloro-acétine cherchée de formule :



elle a été mise en évidence par son poids moléculaire et sa teneur en chlore. J'ai trouvé comme poids moléculaire par cryoscopie et chloré % déterminé par la méthode à la chaux respectivement : 194 et 18,2.

Le poids moléculaire théorique étant de 190 et le chlore % calculé 18,4. Elle bout à 111°/16 mm. de mercure. Rendement : 25 à 30 % du rendement théorique en tenant compte de l'acétate de chlorométhyle et du cyclohexène récupérés.

COSTIN D NENITZESCU et VALERIA (1) ont préparé cette chloro-acétine en plaçant dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et refroidi avec de l'eau 300 cc. de sulfure de carbone et l'acétate de chlorométhyle brut préparé à partir de 180 gr. de polyoxyméthylène, 5 gr. de chlorure de zinc et 240 gr. de chlorure d'acétylène. On ajoute ensuite en 7 h. à la température ordinaire lentement et goutte à goutte 164 gr. de cyclohexène. Après lavage à l'eau, épuisement à l'éther et dessiccation on obtient un liquide incolore. Les auteurs précités indiquent comme point d'ébullition 100°-105° sous 9 mm. de mercure et 110°-112° sous 14 mm. de mercure et comme rendement 112 gr.

Lors de la publication de leur travail j'avais déjà préparé depuis fort longtemps plusieurs chloro-acétines ; mais j'étais, comme je l'ai dit précédemment, à la recherche du mécanisme de la réaction.

La distillation du produit organique provenant de leur condensation se présente exactement comme mes distillations.

Les auteurs précités se sont donc simplement limités à l'extraction de la chloro-acétine cherchée.

Le mode opératoire indiqué par COSTIN D NENITZESCU et VALERIA conduirait d'une façon générale dans le cas de l'acétate d' α -chloroéthyle, d' α -chloro-isobutyle et d' α -chloroheptyle à des complications supplémentaires ; en effet :

1° la condensation de l'aldéhyde avec le chlorure d'acétylène n'est pas si complète qu'avec le polyoxyméthylène,

2° si on ajoute une quantité plus importante de chlorure de zinc que celle indiquée par moi, il y a formation de produits de polymérisation. D'ailleurs les expériences que j'ai faites en partant d'acétate d' α -chloroéthyle brut m'ont conduit à des résultats négatifs.

Si on part d'acétate de chlorométhyle pur et qu'on opère exactement comme COSTIN D NENITZESCU et VALERIA, c'est-à-dire en présence de sulfure de carbone et chlorure de zinc le rendement en

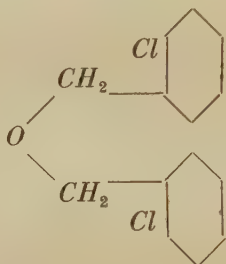
(1) COSTIN D. NENITZESCU et VALERIA, *Ber.*, p. 676, mai 1941.

chloro-acétine et en produit total de condensation est extrêmement mauvais. Le produit total de condensation était de 12 gr. en partant de 3 molécules d'acétate de chlorométhyle et de 2 molécules de cyclohexène.

Ces mêmes auteurs ont déclaré que le chlore de la chloro-acétine était très stable et qu'il ne s'enlevait que par fusion avec de la potasse solide à 160° ; cependant j'ai pu enlever du chlore en traitant le produit de la façon suivante :

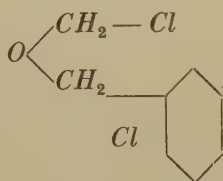
de la chloro-acétine + de la soude alcoolique sont chauffées au bain-marie durant un certain temps ; on chasse ensuite l'alcool, reprend par l'eau, rassemble à l'éther et porte la solution aqueuse à un volume connu et y dose le chlore. En opérant de cette façon je suis parvenu à enlever à la chloro-acétine au moins 70 % de son chlore.

De la fraction de queue j'ai isolé un produit bouillant à 170° - 175° sous 10 mm. de mercure, cela doit être le produit de formule :



En effet je l'ai mis en évidence en prenant son poids moléculaire et sa teneur en chlore. J'ai trouvé par cryoscopie 274 et comme chlore déterminé par la méthode à la chaux 25 %. Théoriquement il fallait respectivement 279 et 25,4 %.

L'oxyde chloré :



est très probablement présent ; mais je ne l'ai pas isolé, mon but étant principalement l'obtention des chloro-acétines.

Remarque. — Outre le tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé

et le chlorure de zinc fondu et pulvérisé j'ai essayé d'autres catalyseurs.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte un quart de molécule de tétrachlorure de titane à un mélange de 75 cc. de sulfure de carbone, d'une demi-molécule d'acétate de chlorométhyle et d'une demi-molécule de cyclohexène refroidi par l'eau glacée, on constate un échauffement assez important. La distillation se présente de la même façon qu'avec le tétrachlorure d'étain, mais le rendement est plus bas.

Le chlorure de mercure $HgCl_2$, que j'avais surtout utilisé parce qu'il ne convenait pas pour la réaction du cyclohexène avec le chlorure d'acétyle (1), catalyse également. Il a le grand avantage de diminuer les fractions de tête et de queue ; mais le rendement est inférieur à celui obtenu par le tétrachlorure d'étain.

En augmentant la durée d'addition du tétrachlorure d'étain ou en travaillant en présence d'un solvant, tel que le sulfure et le tétrachlorure de carbone, et même en opérant à la température ordinaire je ne suis pas parvenu à améliorer d'une façon sensible le rendement.

En mettant un mélange de 22 gr. d'acétate de chlorométhyle et 17 gr. de cyclohexène dans un tube scellé sans catalyseur et en chauffant au bloc durant 7 heures à 150° , j'obtenais à la distillation, du cyclohexène, de l'acétate de chlorométhyle, 4 gr. de produit distillant entre 75° - 125° sous 12 mm. et 6 gr. de résidu. La fraction 75° — $125^\circ/12$ mm. contenait de la chloro-acétine.

2^o ACTION DU CYCLOHEXÈNE SUR L'ACÉTATE D' α -CHLORO-ÉTHYL.

On met dans un ballon à trois tubulures une molécule de cyclohexène et une molécule d'acétate d' α -chloro-éthyle. On additionne goutte à goutte sous bonne agitation une demi-molécule de tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé. L'addition du catalyseur, contrairement au cas précédent, provoque un dégagement de chaleur assez important ; aussi fait-on la réaction en entourant le ballon d'un mélange réfrigérant. L'addition dure 3 heures et s'effectue entre -15° et $+16^\circ$. Le mélange passe par les mêmes colorations que précédemment ; après l'addition du catalyseur j'obtiens un

(1) DARZENS, *C. R.*, 150, 709.

liquide rouge noirâtre épais. On continue l'agitation durant une heure ; puis reprend par de l'eau glacée, décante la couche organique, la lave à l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à élimination de l'étain dans les eaux de lavage, puis la lave au bicarbonate de sodium, la rassemble à l'éther et la sèche sur du chlorure de calcium.

Distillation. — Je chasse d'abord l'éther, puis du cyclohexène.

Les distillations se présentent comme suit :

I.	22°/100 mm. - 93°/12 mm.....	92 gr.
II.	93°/12 mm. - 117°/12 mm.....	20 gr.
III.	117°/12 mm. - 130°/12 mm.....	30 gr.
IV.	130°/12 mm. - 200°/12 mm.....	13 gr.
V.	résidu	20 gr.

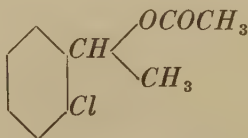
Par distillation fractionnée je sépare successivement :

— de la fraction de tête par distillation à la pression ordinaire du cyclohexène, de l'acétate α -chloré et du chlorure de cyclohexyle bouillant à 141°.

Viennent ensuite par distillation dans le vide des minimes quantités d'acétyl-cyclohexène et en quantités plus importantes l'acétylchlorocyclohexane que j'ai caractérisé par sa teneur en chlore, son poids moléculaire et le point de fusion de sa semicarbazone. Les résultats trouvés furent successivement 22,1 %, 162, 179°. Théoriquement il fallait 21,9 %, 162, 179°.

L'acétylcyclohexène et l'acétylchlorocyclohexane agités durant une journée avec du bisulfite de sodium ne donnent pas de combinaison.

Puis j'ai isolé la chloro-acétine cherchée de formule :



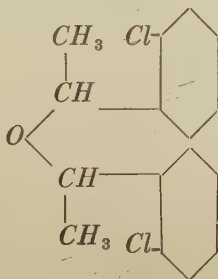
elle bout à 122° - 125° sous 17 mm. de mercure. Comme poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène anhydre j'ai trouvé 204 et comme % en chlore détermine par la méthode à la chaux 17,4 %. Le poids moléculaire et la teneur en chlore théorique étant respectivement 204 et 17,4 %.

Rendement : 20 % du rendement théorique en tenant compte du cyclohexène et de l'acétate α -chloré récupérés.

Si on traite cette chloro-acétine par de la soude alcoolique au bain-marie durant 1 h. 30 ; puis qu'on chasse l'alcool, reprend le produit organique par de l'eau, le rassemble à l'éther, le décante et qu'on porte la solution aqueuse à un volume connu, on trouve dans la solution aqueuse 14 % du chlore. Le chlore de la chloro-acétine est donc assez mobile.

Cette chloro-acétine est un liquide incolore, soluble dans les solvants organiques usuels.

— de la fraction de queue je suis parvenu à isoler le produit de formule :



il bout à 184° - 189° sous 12 mm. de mercure et a pour poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène anhydre 292 et comme chlore % déterminé par la méthode à la chaux 24. Il s'agit bien du corps résultant de la réaction (5) puisque théoriquement il fallait trouver comme poids moléculaire 295 et comme chlore calculé 24,4 %.

Remarques. — 1° En opérant suivant le mode opératoire mentionné par COSTIN D NENITZESCU et VALERIA lors de leur condensation de l'acétate de chlorométhyle brut avec le cyclohexène, je ne suis pas parvenu dans le cas de l'acétate d' α -chloro-éthyle à obtenir la chloro-acétine cherchée.

2° Lorsqu'au mélange de 250 cc. de sulfure de carbone, d'une molécule de cyclohexène et d'une molécule d'acétate d' α -chloro-éthyle, on ajoute en deux heures goutte à goutte et en agitant une demi-molécule de tétrachlorure de titane, la température qui est de + 15° au début, monte à + 26° en fin d'addition. Cette opération se

fait en entourant le ballon à trois tubulures d'eau à la température ordinaire. Après l'addition on agite encore une heure ; reprend par de l'eau glacée, décante, lave à l'eau et sèche sur du chlorure de calcium.

La distillation se présente de la même façon qu'avec le tétrachlorure d'étain. Mais en travaillant comme je viens de l'indiquer on augmente le produit total de condensation et notamment les produits de tête et de queue ; mais le rendement en chloro-acétine n'est que de 17 %.

En utilisant comme catalyseur du chlorure mercurique en solution étherée, acétique et seul je n'ai pas obtenu le produit cherché.

Le chlorure d'aluminium anhydre peut servir comme catalyseur ; mais de tous, c'est le tétrachlorure d'étain qui est le meilleur.

3^o ACTION DU CYCLOHEXÈNE SUR L'ACÉTATE D' α -CHLORO-ISOBUTYLE.

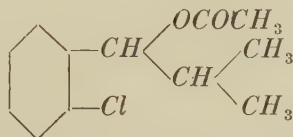
Dans un ballon à trois tubulures j'introduis 28 gr. (une molécule) de cyclohexène et 50 gr. (une molécule) d'acétate d' α -chloro-isobutyle. Je refroidis à l'eau et j'additionne en 3 h. goutte à goutte sous agitation 21 gr. de tétrachlorure d'étain anhydre. Cette addition ne provoque pas un dégagement important de chaleur. Je reprends par l'eau, décompose le complexe, décante la couche organique, la lave à l'eau, la rassemble à l'éther et la sèche sur du chlore de calcium.

Distillation. — Comme dans les autres cas je chasse d'abord l'éther et la majorité du cyclohexène ; puis distille dans le vide. Les distillations se présentent comme suit :

I.	38°/23 mm. - 78°/12 mm.....	32 gr.
II.	78°/12 mm. - 110°/12 mm.....	10 gr.
II.	78°/12 mm. - 110°/12 mm.....	10 gr.
III.	110°/12 mm. - 140°/12 mm.....	14 gr.
IV.	140°/12 mm. - 180°/12 mm.....	3 gr.
V.	résidu	1 gr.

— Des fractions de tête j'ai isolé du chlorure de cyclohexyle, de l'acétate d' α -chloro-isobutyle et de l'acétyl-chlorocyclohexane, qui a été caractérisé par le point de fusion de sa semicarbazone.

— De la troisième fraction j'ai extrait le corps de formule :



il bout à 132° - 137°, sous 17 mm. de mercure. Comme poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène anhydre et comme chlore % déterminé par la méthode à la chaux j'ai trouvé respectivement 235 et 16,1 %. Théoriquement il fallait trouver 234 et 15,8 %.

Rendement : 28 % calculé à partir de l'acétate d' α -chloro-isobutyle utilisé.

Une condensation effectuée avec les mêmes quantités, mais en additionnant le tétrachlorure d'étain goutte à goutte et sous bonne agitation entre — 12° et — 3°, puis en agitant durant 1 h. 45 de — 3° à + 7°, ne m'a pas donné un meilleur rendement.

Par la détermination du poids moléculaire et le dosage de chlore j'ai pu m'assurer de la présence des produits de condensation résultant de l'action de l'oxyde d'isobutyle α -dichloré sur le cyclohexène ; mais je ne les ai pas pu obtenir à l'état pur, car lors de la distillation ces produits perdaient partiellement leur chlore ; d'ailleurs ces condensations étant des réactions secondaires dans le présent travail, je ne me suis pas attardé à en isoler les produits résultants à l'état pur.

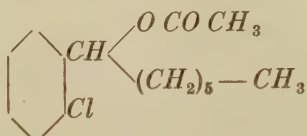
4° ACTION DU CYCLOHEXÈNE SUR L'ACÉTATE D' α -CHLOROHEPTYLE.

Je mets dans le ballon à trois tubulures un mélange de 30 gr. (une molécule) d'acétate α -chloré et de 16 gr. (une molécule) de cyclohexène. Je refroidis à la glace et ajoute goutte à goutte en 30 minutes 6 cc. de tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé (une demi-molécule). Le dégagement de chaleur par l'apport du catalyseur n'est pas très important. Je maintiens après l'addition l'agitation durant 1 h. 30. Lorsque celle-ci est terminée la température est à +5°. Je la laisse ensuite remonter lentement à +20°. Ce résultat est atteint après 2 heures. Je reprends ensuite par de l'eau glacée et termine comme dans le cas précédent.

Distillation. — Je chasse l'éther et le cyclohexène, puis fais le vide. Les distillations se présentent comme suit :

I.	23°/30 mm. - 95°/12 mm.....	11 gr.
II.	108°/12 mm. - 155°/12 mm.....	10 gr.
III.	155°/12 mm. - 195°/12 mm.....	10 gr.
IV.	résidu.....	1 gr.

Dans l'étude des fractions je me suis uniquement préoccupé d'extraire la chloro-acétine de formule.



Elle bout à 172° - 174° sous 17 mm. de mercure. La détermination du poids moléculaire et du chlore % m'a démontré qu'il s'agissait du produit cherché. En effet comme poids moléculaire par cryoscopie j'ai trouvé 278 et pour chlore % déterminé par la méthode à la chaux 13,4 %. Théoriquement il fallait 274 et 12,8 %.

Rendement : 21 % calculé à partir de l'acétate d' α -chloroheptyle utilisé.

C'est un liquide incolore, soluble dans les solvants organiques usuels.

D) Essai de condensation avec l'éthylène.

J'ai essayé de condenser l'éthylène avec l'acétate de chlorométhyle et d' α -chloro-éthyle en présence du tétrachlorure d'étain suivant le mode opératoire usuel. Il y avait absorption ; mais elle fut beaucoup trop lente. Ainsi avec l'acétate de chlorométhyle (une demi-molécule) après 48 heures. 1.800 cc. d'éthylène furent absorbés. Cet essai ne pouvait être poursuivi ; car l'acétate de chlorométhyle se décompose et forme à la longue avec le catalyseur un complexe tellement épais que l'absorption est gravement entravée.

Il est presque certain que sous une légère pression cette condensation se ferait également.

Avec l'acétate d' α -chloro-éthyle (une demi-molécule) il y avait absorption également lente ; après 48 heures 2 litres seulement furent absorbés.

Dans les deux cas je n'ai pas poussé mes recherches plus loin.

Remarque. — Il est à conseiller à ceux qui prépareraient ces produits au laboratoire de mettre en œuvre pour les condensations avec les gaz, des petites quantités d'acétates α -chlorés. En opérant de cette façon l'opération se conduit plus aisément, le danger d'échauffement de la réaction étant minime sous bonne agitation. Avec plus d'une demi-molécule d'acétate α -chloré l'échauffement est considérable et comme l'appareil utilisé ne permet pas un refroidissement suffisant on obtient dans ce cas un résidu très important et par suite un mauvais rendement.

QUATRIÈME CHAPITRE

Identification des produits secondaires.

Dans ce chapitre je décrirai la préparation isolée de certains produits secondaires obtenus dans la condensation des hydrocarbures éthyléniques avec les acétates α -chlorés.

Ceci me permettra d'identifier d'une façon certaine ces produits, grâce à la comparaison que je pourrai faire entre les poids moléculaires, les chlore % et les points d'ébullition de ces mêmes produits obtenus par des voies distinctes.

D'ailleurs je serai obligé de préparer séparément la plupart de ces produits secondaires ; car ainsi que je l'ai dit précédemment, on ne savait pas jusqu'à ce jour comment l'anhydride acétique se comportait dans les condensations avec les hydrocarbures éthyléniques en présence des catalyseurs. D'autre part, à ma connaissance, on n'a jamais condensé les oxydes de méthyle, d'éthyle et d'isobutyle α -dichlorés avec les oléfines.

Je ne me suis pas attardé dans ce chapitre aux rendements, notre seul but étant l'obtention de certains produits en vue de leur caractérisation.

Ce chapitre je le diviserai en trois :

A) Condensation du propène avec l'anhydride acétique et les oxydes α -dichlorés.

B) Condensation de l'isobutylène avec l'anhydride acétique et les oxydes α -dichlorés.

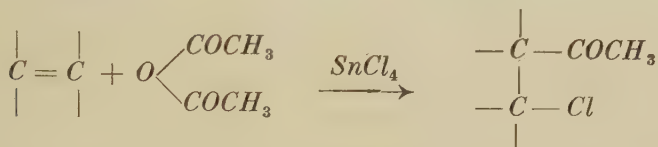
C) Condensation du cyclohexène avec l'anhydride acétique.

Dans certains cas j'indiquerai d'autres modes de préparation.

**A) Condensation du propène avec l'anhydride acétique
et les oxydes de méthyle, d'éthyle et d'isobutyle
 α -dichlorés.**

1^o ACTION DU PROPÈNE SUR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

L'anhydride acétique agit comme chlorure d'acétyle dans les condensations avec les hydrocarbures éthyléniques suivant la réaction générale.



Partant de ce fait je ne me suis pas attardé sur la condensation de l'anhydride acétique avec le propène vu que KONDAKOW (1) a étudié l'action du chlorure d'acétyle sur le propène en présence de chlorure de zinc et a obtenu la méthyle- β -chloropropylcétone, corps que j'ai isolé dans mes condensations du propène avec les acétates α -chlorés.

Par distillation à la pression ordinaire ce corps perd partiellement de l'acide chlorhydrique en donnant naissance à la cétone éthylénique.

40 gr. de chlorure d'acétyle absorbent en présence de 15 cc. de tétrachlorure d'étain anhydre 13 litres de propène.

La distillation a prouvé que les cétones citées plus haut n'étaient pas seules présentes ; mais qu'il y avait d'autres produits, qui sont probablement des produits de polymérisation résultant de la cétone chlorée, laquelle se décompose partiellement en se polymérisant.

Ces cétones donnent des semi-carbazones.

2^o ACTION DU PROPÈNE SUR LES OXYDES α -DICHLORÉS.

a) condensation du propène avec l'oxyde de méthyle dichloré.
J'ai obtenu l'oxyde de méthyle dichloré de deux façons diffé-

(1) KONDAKOW, , 26, 15.

rentes ; d'abord en minime quantité dans mes préparations d'acétate de chlorométhyle, ensuite en appliquant le mode opératoire indiqué par DESCUDÉ (1).

L'appareil utilisé a été modifié. Dans un ballon sec d'un litre on introduit un mélange de 180 gr. de trioxyméthylène et 10 gr. de chlorure de zinc ; on ferme le col du ballon avec un bouchon traversé par un bon réfrigérant et par une boule à brome par laquelle

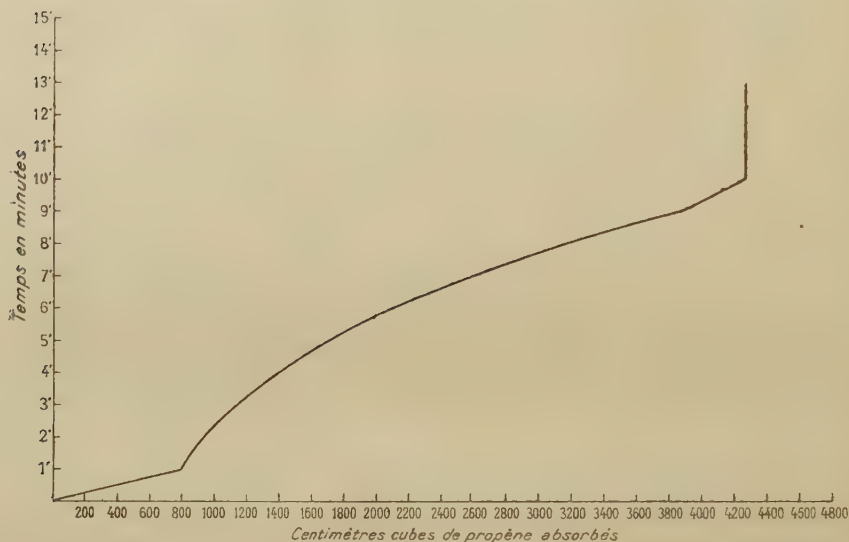


FIG. 3.

on ajoute par petites portions 180 gr. de trichlorure de phosphore, celui-ci doit être très pur. La réaction se fait ordinairement à froid, au besoin on chauffe au bain-marie en tenant le ballon à la main et en agitant constamment. On obtient une masse visqueuse et plus ou moins limpide. On transvase dans un appareil à distiller et distille sous pression aussi réduite que possible en chauffant au bain-d'huile. Au début on doit surveiller attentivement ; car il se produit souvent un boursoufflement. La distillation s'arrête lorsque le bain d'huile a été porté vers 130° et à ce moment on constate un abondant dépôt d'oxyméthylène. Le liquide obtenu est filtré et redistillé sous pression ordinaire. Il passe de 100° à 105°.

(1) DESCUDÉ, *Bl.*, 3, 35, 956.

Sa condensation avec le propène s'effectue en suivant le mode opératoire général indiqué au début du troisième chapitre.

L'addition du tétrachlorure d'étain anhydre à l'oxyde de méthyle dichloré ne forme pas de complexe visible, le mélange reste incolore.

L'absorption se fait avec un dégagement de chaleur assez important ; si on laisse l'eau, entourant le vase à réaction à l'état de repos, elle s'échauffe très vite.

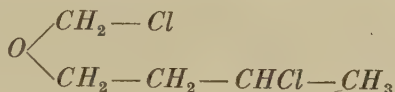
Ci-contre l'allure de la courbe d'absorption durant les dix premières minutes d'action.

Si l'absorption s'arrête, comme c'était le cas après 10 minutes, on refera le vide et termine comme dans les autres cas.

Distillation :

- I. 35°/40 mm. - 122°/30 mm. 30 gr.
- II. 122°/30 mm. - 130°/30 mm. 28 gr.
- palier à 124°-125°/30 mm.

La première fraction resoumise plusieurs fois à la distillation passait toujours de la même façon ; je ne suis pas parvenu à isoler pur l'oxyde chloré de formule :



mais le dosage de chlore indique sa présence.

Remarques :

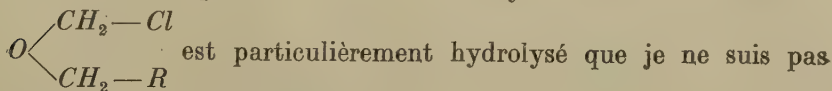
1° Lorsqu'on soumet l'oxyde chloré : $\text{O} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \text{CH}_2 - \text{R} \end{cases}$ à un traite-

ment par l'eau bouillante, celui-ci est décomposé tout au moins partiellement ; en effet dans les eaux on trouve :

a) un précipité de chlorure d'argent par le nitrate d'argent, d'où résulte la présence de chlore hydrolysé.

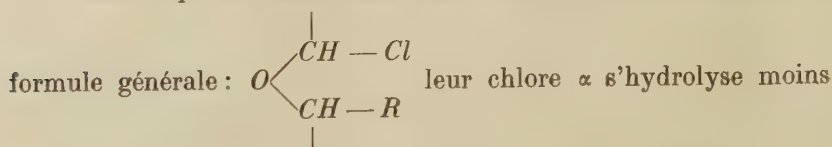
b) une coloration rouge violette au réactif de SCHIFF, donc il y a présence d'aldéhyde.

C'est parce que le chlore α de l'oxyde chloré de formule :



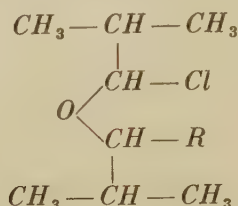
parvenu à l'isoler à l'état pur.

A mesure qu'on s'élève dans la série des oxydes α -chlorés de



rapidement, ils apparaissent en particulier plus stables vis-à-vis de l'eau.

Ainsi les oxydes chlorés de formule générale :



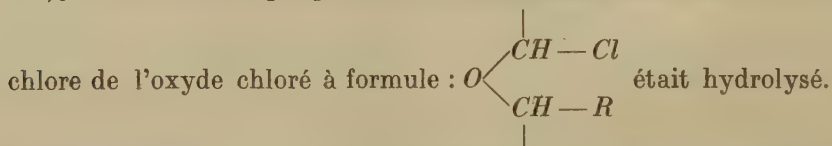
ont été isolés parce que leur insolubilité les rend plus stables vis-à-vis de l'eau.

II. Pour les produits de condensation résultant :

1^o de l'action des hydrocarbures éthyléniques sur les acétates de chloro-méthyle et α -chloro-éthyle,

2^o de l'action des oxydes de méthyle et d'éthyle α -dichlorés sur ces mêmes oléfines,

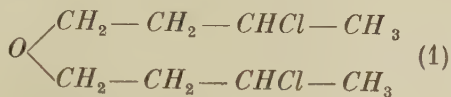
il fallait toujours, si on effectuait la condensation en présence de tétrachlorure d'étain ou de titane, un très grand nombre de lavages pour éliminer tout l'étain ou le titane des eaux de lavages, parfois même il fallait utiliser de l'acide chlorhydrique à 10 % et même à 50 %. Il est évident que plus les lavages étaient nombreux plus de



Il est à remarquer qu'avec l'acétate d' α -chloro-isobutyle il fallait seulement un à deux lavages au maximum pour éliminer tout l'étain.

De la deuxième fraction resoumise à la distillation j'ai isolé le produit bouillant à 124-125°/30 mm. Comme poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène anhydre j'ai trouvé 202 et pour

chlore % déterminé par la méthode à la chaux 35,5 %. Donc il s'agissait bien du corps de formule :



qui a pour poids moléculaire et comme teneur en chlore respectivement 200 et 35,5 %. Le rendement était de 28 % du rendement théorique.

Poids moléculaire, point d'ébullition, teneur en chlore correspondent pour un produit obtenu de deux façons différentes ; il s'agit donc bien d'un même produit et celui-ci est représenté par la formule (1).

En résumé ce produit a été obtenu par la condensation du propène avec l'acétate de chlorométhyle, puis isolément, en partant d'oxyde de méthyle dichloré et de propène en présence du même catalyseur en même quantité ; je suis donc certain de son existence réelle et de sa présence effective dans la condensation du propène avec l'acétate de chlorométhyle. C'est un liquide incolore à aspect huileux, soluble dans les solvants organiques usuels.

b) action du propène sur l'oxyde d'éthyle α -dichloré.

J'ai préparé l'oxyde d'éthyle α -dichloré suivant le mode opératoire de LIEBEN (1).

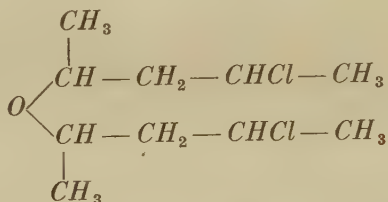
On fait passer un courant de gaz chlorhydrique bien desséché dans du paraldéhyde pur placé dans un mélange réfrigérant. L'acide chlorhydrique gazeux se prépare en chauffant doucement un mélange constitué par cinq parties de sel, de deux parties d'eau et de neuf parties d'acide sulfurique. Le gaz chlorhydrique est desséché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré. Le paraldéhyde est placé dans un ballon, dont le col est bouché par un bouchon de liège percé de deux trous ; dans l'un s'engage le tube barboteur, dans l'autre un tube de dégagement. Par le passage de l'acide chlorhydrique gazeux desséché sur l'aldéhyde il y a absorption et augmentation de volume. Lorsque l'absorption est terminée, ce qu'on verra au dégagement de l'acide chlorhydrique par le tube de dégagement, on séparera immédiatement les deux couches ; car elles

(1) LIEBEN, *C. R.*, 46, 662.

réagissent l'une sur l'autre et se détruisent en partie quand on les laisse en contact dans un tube scellé. La couche inférieure constitue à peu près le 1/3 de volume de la couche supérieure ; elle est formée d'eau saturée d'acide chlorhydrique et retient toujours une petite quantité du liquide plus léger, qui lui donne un aspect trouble et la fait brunir. La couche supérieure constitue un liquide parfaitement incolore et limpide. On la sèche sur du chlorure de calcium. En le distillant à plusieurs reprises on obtient un produit bouillant à 116°-117°. 88 gr. d'acétaldéhyde donne 133 gr. d'oxyde d'éthyle α -dichloré.

La condensation de l'oxyde d'éthyle α -dichloré avec le propène est en tous points analogue à l'action du propène sur l'oxyde de méthyle dichloré.

Par distillation on sépare de la dernière fraction un produit bouillant à 137° sous 40 mm. de mercure. Il a pour formule :



et il est identique à celui obtenu dans la fraction de queue de la condensation du propène avec l'acétate d' α -chloro-éthyle.

c) action du propène sur l'oxyde d'isobutyle α -dichloré.

L'oxyde d'isobutyle α -dichloré n'a jamais été préparé. Je l'ai obtenu en suivant le mode opératoire mentionné pour la préparation de l'oxyde d'éthyle α -dichloré. On fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux desséché sur de l'isobutanal pur contenu dans un ballon plongé dans de l'eau froide. On ne peut pas effectuer le passage de l'acide chlorhydrique sur de l'isobutanal dans de la glace, comme dans le cas précédent, parce que le liquide se prend plus ou moins en masse et le tube de barbotage est constamment obstrué. Pour le reste on conduit l'opération exactement comme pour la préparation d'oxyde d'éthyle α -dichloré.

Distillation :

I.	65°/25 mm. - 112°/25 mm.,	166 gr.
II.	112°/25 mm. - 150°/25 mm.,	33 gr.

Par distillation fractionnée j'ai isolé un corps bouillant à 81° - 82° sous 24 mm. de mercure. La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène me donnait 200 et la teneur en chlore par la méthode à la chaux 35,1 %. Il s'agit donc de l'oxyde d'isobutyle α -dichloré puisqu'il a pour poids moléculaire et chlore % théorique respectivement 199 et 35,6 %.

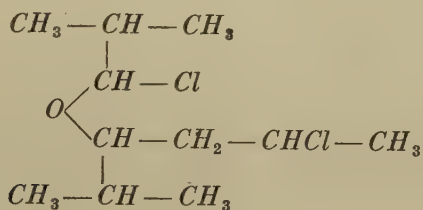
Rendement : 60 % du rendement théorique.

La condensation de l'oxyde d'isobutyle α -dichloré avec le propène s'effectue de la même façon que les autres condensations avec les oléfines gazeuses. L'appareil étant prêt j'ajoute à 39 gr. d'oxyde α -dichloré 14 gr. de tétrachlorure d'étain anhydre. Cette addition se fait goutte à goutte en refroidissant. Par l'addition du catalyseur j'obtiens deux couches ; l'une épaisse et l'autre blanche neigeuse surnageante. On transvase le mélange dans l'absorbeur, le refroidit par de l'eau courante, y fait le vide et laisse agir le propène sous bonne agitation. Cinq litres de gaz furent absorbés. L'absorption terminée on jette sur de l'eau glacée, lave à l'eau jusqu'à élimination de l'étain dans les eaux de lavage, rassemble à l'éther et sèche la couche organique sur du chlorure de calcium.

Distillation :

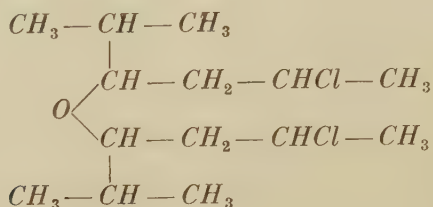
I.	46°/23 mm. - 118°/17 mm.....	3 gr.
II.	118°/17 mm. - 131°/17 mm.....	16 gr.
III.	131°/17 mm. - 145°/17 mm.....	12 gr.
IV.	reste dans le ballon.....	2 gr.

Par redistillation j'ai isolé de la deuxième fraction un corps bouillant à 118° - 123° sous 17 mm. de mercure et ayant comme poids moléculaire 247 et teneur en chlore déterminé par la méthode à la chaux 29 %. Théoriquement puisqu'il s'agit du corps de formule :



son poids moléculaire est 243 et son chlore % 29,2.

De la troisième fraction j'ai séparé le corps de formule :



En effet par cryoscopie j'ai trouvé comme poids moléculaire 289 et comme teneur en chlore déterminé par la méthode à la chaux 24,4 % ; il s'agit donc bien de ce corps puisqu'il a comme poids moléculaire théorique et comme chlore % calculé respectivement 283 et 25 %. Il bout à 133° - 136° sous 17 mm. de mercure.

La correspondance du poids moléculaire, du point d'ébullition et de la teneur en chlore me permet de conclure que ces deux corps sont réellement présents dans la condensation de l'acétate α -chloro-isobutyle avec le propène.

Remarquons que dans l'action du propène avec l'acétate de chlorométhyle et d' α -chloro-éthyle, de même que dans la condensation de l'oxyde de méthyle et d'éthyle α -dichloré avec le propène je ne suis pas parvenu à isoler, comme dans le cas présent, deux produits de la fraction de queue. J'en ai donné la raison plus haut (p. 53).

B) Condensation de l'isobutylène avec l'anhydride acétique et les oxydes de méthyle et d'isobutyle α -dichlorés.

1° ACTION DE L'ISOBUTYLÈNE SUR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

KONDAKOW (1) a dit que si on mélange en proportions moléculaires de l'anhydride acétique et de l'isobutylène liquéfié dans un tube contenant une assez petite quantité de chlorure de zinc on sépare l'éther acétique de triméthyl-carbinol possédant le point d'ébullition de 97° - 98°. En traitant cet éther par le gaz chlorhydrique il obtenait le chlorure de butyle tertiaire bouillant à 51°.

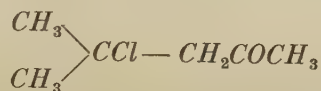
D'autre part il a étudié l'action du chlorure d'acétyle sur l'iso-

(1) KONDAKOW, *Bl.*, 3, 7, 582.

butylène. Il dit que si, dans un tube contenant le chlorure de zinc et le chlorure d'acétyle refroidis à moins 20°, l'on liquéfie autant d'isobutylène qu'exige le rapport $C_4H_8 + CH_3COCl$ et que si on laisse ce tube ensuite à la température ordinaire en le refroidissant, on obtient après lavage et agitation avec une solution de soude caustique de l'oxyde de mésityle qui contient encore beaucoup de chlore et qu'il faut soumettre à un traitement spécial lui enlevant tout son chlore pour l'obtenir pur.

Me basant sur cette étude j'ai estimé qu'il n'était pas nécessaire de reprendre séparément la condensation de l'isobutylène avec l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle.

D'ailleurs de toutes mes fractions de tête provenant de la condensation de l'isobutylène avec les acétates α -chlorés j'ai extrait un produit bouillant à 46°-51°/14 mm. de mercure, de poids moléculaire déterminé par cryoscopie de 135 ; il s'agit donc du corps de formule :



Dans ces mêmes fractions de tête on trouve également en moindre quantité de l'oxyde de mésityle contenant une notable proportion de chlore ; pour qu'il bouille bien il faut le soumettre à l'action de la diméthylaniline.

KONDAKOW dit également que dans l'action de l'isobutylène sur le chlorure d'acétyle rien d'autre ne se forme que l'oxyde de mésityle.

2° ACTION DE L'ISOBUTYLÈNE SUR LES OXYDES α -DICHLORÉS.

a) condensation de l'isobutylène avec l'oxyde de méthyle dichloré.

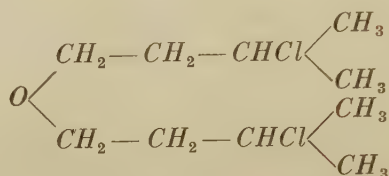
J'effectue la condensation de la même manière que lors de l'action de l'oxyde de méthyle dichloré sur le propène.

La réaction d'absorption se fait avec un dégagement important de chaleur ; elle est plus violente qu'avec le propène, aussi au début réglera-t-on le débit de gaz de façon à éviter tout emballement de la réaction. 24,600 litres furent absorbés.

Distillation :

I. 35°/27 mm. - 105°/18 mm.....	13 gr.
II. 105°/18 mm. - 125°/18 mm.....	51 gr.
palier à 118°-120°/18 mm.	
III. résidu	2 gr.

Par distillation fractionnée j'ai isolé un corps bouillant à 118° sous 18 mm. de mercure, de poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène anhydre et de teneur en chlore déterminé par la méthode à la chaux respectivement de 228 et de 29,9 %. Je suis donc en présence du corps de formule :



En effet, il a comme poids moléculaire 227 et comme teneur en chlore calculé 31,1 %.

Ce corps ayant été obtenu de deux façons différentes je peux conclure à son existence réelle dans la condensation de l'acétate de chlorométhyle avec l'isobutylène. C'est un liquide incolore, huileux, soluble dans les solvants organiques usuels.

Rendement 30 % du rendement théorique.

Le produit résultant de l'addition d'une seule molécule d'isobutylène n'a pas été isolé ; cependant sa présence est probable, le dosage du chlore l'indique (R, p. 53).

b) condensation de l'isobutylène avec l'acétate d' α -chloroéthyle en présence de minimales quantités de catalyseur.

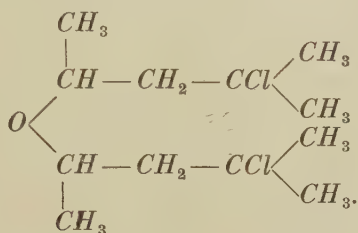
Dans le chapitre précédent j'ai spécifié qu'il fallait utiliser par demi-molécule d'acétate α -chloré un quart de molécule de tétrachlorure d'étain ; j'ai dit également qu'on pouvait obtenir le produit résultant de l'action de l'oxyde α -dichloré sur l'hydrocarbure éthylénique uniquement en mettant en œuvre des traces de catalyseur dans la condensation de l'oléfine avec l'acétate α -chloré.

J'ai préparé le produit, résultant de la condensation de l'oxyde d'éthyle α -dichloré avec l'isobutylène, en utilisant ce mode opéra-

toire. Il est évident qu'on ne l'obtient à chaque action qu'en très minime quantité, mais distillant très bien.

Puisqu'il s'agissait de pouvoir comparer les points d'ébullition je me suis efforcé généralement de réaliser autant que possible le même vide dans chaque cas.

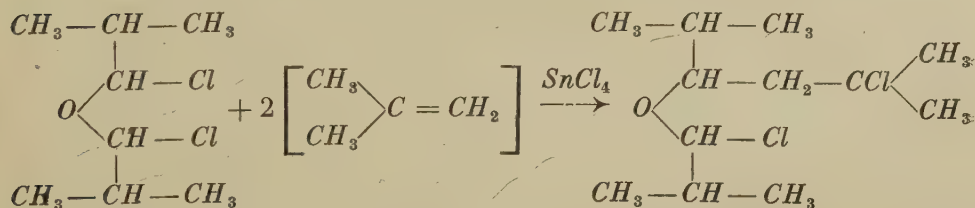
L'action de l'isobutylène sur une demi-molécule d'acétate d' α -chloro-éthyle en présence de 1 cc. de tétrachlorure d'étain m'a donné un produit bouillant à 130° - 131°/21 mm. et de formule :



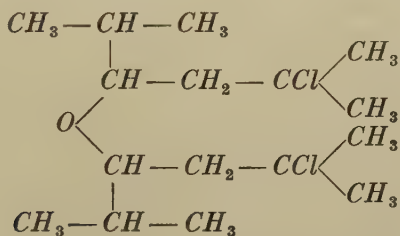
En effet, le poids moléculaire trouvé par cryoscopie et la teneur en chlore déterminé par la méthode à la chaux sont respectivement 254 et 27,5 % ; théoriquement il fallait 255 et 27,8 %.

c) action de l'isobutylène sur l'oxyde d'isobutyle α -dichloré.

Je peux obtenir les deux corps suivants :



et



La condensation se conduit de la même façon que pour l'action de l'oxyde d'isobutyle α -dichloré sur le propène. J'obtiens à la distillation les deux corps représentés par les formules ci-dessus. Les

déterminations du poids moléculaire, point d'ébullition et % de chlore correspondent.

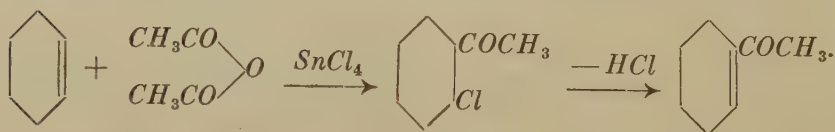
Dans plusieurs cas j'ai obtenu les corps résultant de la condensation des oxydes α -dichlorés avec les oléfines gazeuses de trois façons différentes ; d'abord dans la condensation de l'hydrocarbure éthylénique avec l'acétate α -chloré en présence de la quantité nécessaire de catalyseur, ensuite en opérant séparément et parfois en condensant l'acétate α -chloré avec l'oléfine en présence de minimales quantités de catalyseur.

C) Action du cyclohexène sur l'anhydride acétique.

Comme je l'ai dit au premier chapitre cette réaction a été étudiée par M. BARBOT ; mais lors de mes recherches sur la condensation de l'anhydride acéto-formique avec le cyclohexène et le benzène j'ai d'abord repris ses expériences.

Ensuite j'ai appliqué ce mode opératoire à l'action de l'anhydride acéto-formique, produit par l'action du cétène sur l'acide formique anhydre, sur le cyclohexène et le benzène. J'ai constaté que l'anhydride mixte réagissait comme chlorure d'acétyle, c'est-à-dire que dans sa condensation avec le cyclohexène en présence de tétrachlorure d'étain, j'obtenais de l'acétylcyclohexène et de l'acétylchlorocyclohexane ; de même en condensant cet anhydride avec du benzène en présence du même catalyseur ce fut le groupement CH_3CO — qui rentrait en action et j'obtenais facilement avec un très bon rendement de l'acétophénone pure.

L'anhydride acétique réagit sur le cyclohexène en présence du tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé suivant la réaction :



L'acétylchlorocyclohexane peut perdre de l'acide chlorhydrique et donner l'acétylcyclohexène.

Appareil. — C'est le même que celui utilisé pour la condensation du cyclohexène avec les acétates α -chlorés.

Mode opératoire. — Dans un ballon à trois tubulures on met 113 gr. de cyclohexène et 140 gr. d'anhydride acétique. Dans l'ampoule à brome on place 90 gr. de tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé et 300 cc. de tétrachlorure de carbone anhydre. On refroidit énergiquement et ajoute goutte à goutte en 1 h. 30 en agitant mécaniquement, le tétrachlorure d'étain. L'opération commencée à -4° se termine à $+3^{\circ}$. A la fin de l'addition le mélange est rouge noirâtre épais. Après l'addition du catalyseur j'agite encore pendant une heure. La température descend à $+0^{\circ}$. Par l'addition de la glace la température descend à -2° ; on ajoute de l'eau et agite jusqu'à décomposition du complexe, décante et extrait la solution aqueuse avec du tétrachlorure de carbone; lave la couche organique à l'eau, à l'acide chlorhydrique 50 % jusqu'à élimination de l'étain dans les eaux de lavage et la sèche sur du chlorure de calcium.

Distillation. — Distille le tétrachlorure de carbone et une partie du cyclohexène, puis distille sous un vide très réduit.

I.	55°/1 mm. - 70°/1 mm.....	27 gr.
II.	70°/1 mm. - 90°/1 mm.....	10 gr.
III.	90°/1 mm. - 110°/1 mm.....	10 gr.
IV.	110°/1 mm. - 160°/1 mm.....	12 gr.
V.	résidu.....	13 gr.

La fraction 1 contient une forte proportion d'acétyl cyclohexène; en effet :

1° le point de fusion de sa semi-carbazone est 228° ; point de fusion déjà établi par M. BARBOT. La littérature mentionne 220° (1);

2° distille à la pression ordinaire elle bout à 200° - 201° , point d'ébullition cité par la littérature.

La fraction II est presque entièrement constituée par de l'acétylchlorocyclohexane; en effet :

1° le point de fusion de sa semi-carbazone est 179° , point de fusion déjà établi par M. BARBOT; la littérature renseigne 163° (2);

2° comme teneur en chlore déterminé par la méthode à la chaux j'ai trouvé 22,7 %. Théoriquement il fallait 22,7 %.

(1) DARZENS, *C. R.*, 150. 709; EBEL et GOLDLER, *Hel.*, 1927, 10, 677.

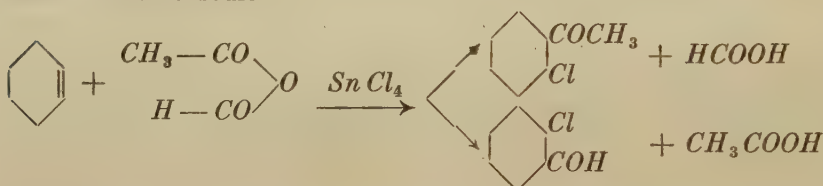
(2) HIELAND et BETTAY, *Ber.*, 55, 2246, 1922.

APPENDICE

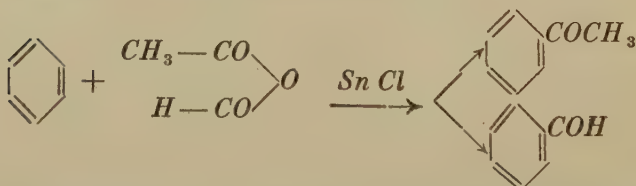
Action de l'anhydride acéto-formique sur le cyclohexène et le benzène.

La condensation de l'anhydride acétique avec le cyclo-hexène en présence de tétrachlorure d'étain anhydre a été étudiée par M. BARBOT, qui a montré que cette réaction fournissait les mêmes produits que ceux résultant de l'action du chlorure d'acétyle sur le cyclohexène.

On pouvait se demander, si par analogie avec cette réaction, l'anhydride mixte acéto-formique ne conduirait pas à une aldéhyde chlorée ou à un mélange d'aldéhyde ou de cétone chlorées ou à la cétone chlorée seule :



De même appliquée au benzène, suivant la réaction de FRIEDEL et CRAFFTS, l'anhydride acéto-formique pouvait former de l'acétophénone ou de l'aldéhyde benzoïque :



L'hypothèse de la formation d'aldéhyde se trouve appuyée par une conclusion du mémoire de BÉHAL (1) d'après laquelle le grou-

(1) BÉHAL, *Ann. Chim. Phys.*, 20, 418, 1900.

pement formyle constitue la partie active de la molécule de l'anhydride mixte acéto-formique.

Je décrirai dans cet appendice :

- I. La préparation de l'anhydride acéto-formique.
- II. Le dosage de l'anhydride mixte.
- III. La condensation de l'anhydride acéto-formique avec le benzène et le cyclohexène.
- IV. Conclusions.

I. — Préparation de l'anhydride acéto-formique.

BÉHAL (1) préparait l'anhydride acéto-formique en mélangeant et en refroidissant dans la glace de l'acide formique anhydre et de l'anhydride acétique. Quand la réaction était terminée, il chauffait le mélange au bain-marie jusqu'à 50° et il le refroidissait. Il le distillait. Après trois distillations en prenant toujours la fraction intermédiaire il obtenait un produit titrant 89 % d'anhydride mixte.

J'ai préparé l'anhydride mixte acéto-formique en faisant usage de la réaction générale :



Les auteurs cités n'ont pas appliqué cette réaction au cas de l'anhydride acéto-formique. L'expérience m'a montré qu'elle constitue une excellente méthode de préparation de cet anhydride.

Je décrirai successivement :

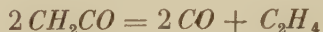
- A) la préparation du cétène ;
- B) la préparation de l'acide formique anhydre ;
- C) l'action du cétène sur l'acide formique anhydre.

A. PRÉPARATION DU CÉTÈNE.

J'ai préparé le cétène par décomposition thermique de l'acétone. Les réactions, qui se passent dans cette décomposition sont les suivantes :

(1) BEHAL, *Ann. Chim. Phys.*, 20, 418, 1900.

(2) CH. HURD and MALCOLM, DULL, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3427, 1933.



Pour obtenir le cétène j'ai combiné les méthodes de HURD (1) et de BERL-KULLMANN (2).

Appareil. — L'appareil se compose d'un ballon (a) de 500 cc. muni d'un bouchon de liège percé de trois trous. Dans le trou central on place une boule à décantation communiquant par le haut avec le ballon (a) par l'intermédiaire d'un équilibreur de pression. Celui-ci sert à assurer la régularité de l'écoulement. Dans le troisième trou s'engage un tube courbé en angle droit, qui met le ballon en communication avec le tube à combustion.

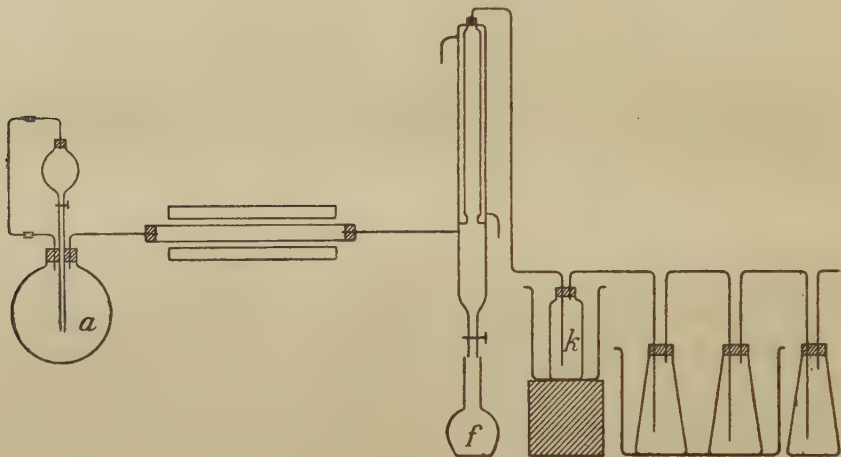


FIG. 4.

Le tube à combustion repose sur un four à gaz à 20 brûleurs. Ce tube contient le catalyseur, qui dans notre opération est de la pierre ponce purifiée et imbibée d'une solution de sulfate de vanadyle à 5 %. Au tube à combustion fait suite un réfrigérant très efficace ; il sert à condenser l'acétone non décomposée, qui est récupérée en *f*.

(1) HURD, *Organic Synthesis*, 1932, 1, p. 324-327.

(2) BERL-KULLMANN, *Ber.*, 1932, 65, 1114.

Le réfrigérant communique par le haut avec une allonge k , refroidie énergiquement et dans laquelle se condense simultanément des minimes quantités d'acétone non décomposée et de cétène. Font suite à cette allonge trois vases à réaction contenant de la soude titrée pour absorber le cétène. Les deux premiers vases sont plongés dans un bac contenant un mélange réfrigérant (glace plus sel).

Pour connaître le rendement exact de l'appareil on pèse avant et après l'opération l'allonge et titre le cétène contenu dans l'allonge par une solution titrée de soude.

Le cétène absorbé dans les vases à réaction est déterminé par titration en retour, ce qui donne le rendement approximatif.

Mode opératoire. — On commence par chauffer doucement le tube à combustion ; puis on augmente graduellement la température et on place des tuiles sur les brûleurs allumés, qui doivent finalement être réglés pour donner une température comprise entre 670 - 700°. Les deux premiers et les deux derniers brûleurs sont inemployés. La température est mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique. Pendant que l'on chauffe le tube à combustion on met 100 gr., soit 126 cc. d'acétone commerciale dans la boule à brome et une quantité connue de soude titrée 5 N dans les vases à réaction. Quand le four se trouve sur le point d'atteindre la température voulue on fait la connexion de l'allonge avec les vases à réactions. Les deux premiers vases, ainsi que l'allonge, plongent dans un mélange réfrigérant. On met de l'eau bouillante en dessous du ballon (a) et fait passer de l'eau froide dans le réfrigérant. L'acétone non décomposée est recueillie dans le récipient f . Le cétène mélangé au méthane, à l'oxyde de carbone et à l'éthylène passe dans les vases à réaction ; le cétène est absorbé, les autres gaz se dégagent à l'air libre ou sont recueillis. Le courant de cétène peut être interrompu à volonté par arrêt du courant d'acétone.

Lorsque toute l'acétone est vaporisée ; on isole l'allonge et les vases à réaction, puis on éteint le gaz sous le bain-marie et le four. On effectue la pesée de l'allonge et les titrations dans les vases à réaction et l'allonge ; puis on calcule le rendement.

Pour avoir un rendement très exact on peut chasser le cétène, en fin d'opération, de l'appareil par un courant d'azote. Le rende-

ment est de 26 à 29 % du rendement théorique et le débit de cétène pour 100 gr. d'acétone varie entre 15 et 17 gr.

Remarques. — 1° Appareillage :

a) Il faut utiliser un réfrigérant très efficace ; celui que j'ai utilisé était un réfrigérant dont la paroi refroidissante était une colonne Vigreux. Avec un réfrigérant ordinaire il faut intercaler, d'après HURD, deux tubes en U refroidis par de la glace entre le réfrigérant et l'allonge pour séparer toute l'acétone du cétène. Dans beaucoup de réaction l'acétone ne gêne pas.

b) Tube à combustion.

Le tube à combustion utilisé était en verre Iéna. J'ai remarqué que le verre Iéna résistait mieux que le verre Pyrex celui-ci se cristallisant du côté des brûleurs ce qui en provoque la rupture. Le tube à combustion doit reposer sur une mince couche de papier d'amiante.

2° Puisque le cétène est gazeux et vénéneux il est essentiel que l'appareil soit bien étanche. On élimine autant que possible les bouchons de liège. Les connexions se font par des caoutchoucs ; les diamètres des tubes à joindre doivent être équivalents. Les extrémités des tubes en verre doivent venir en contact.

Le caoutchouc situé entre le four et le réfrigérant est protégé par un écran d'amiante ; mais il faut surtout que cette extrémité, celle du tube à combustion, soit loin du four. Les bouchons des vases à réaction et de l'ampoule à brome sont en caoutchouc.

On place l'appareil autant que possible sous une bonne hotte.

b) On met les vases à réaction dans un mélange réfrigérant pour éviter la vaporisation du solvant et pour que le cétène ait une plus grande solubilité.

c) La décomposition thermique du cétène en oxyde de carbone et éthylène est évitée autant que possible en envoyant dans le tube à combustion un excès d'acétone.

2° Rendement.

a) Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une cadence de 50 gouttes par 20 secondes, c'est-à-dire de telle façon que la vaporisation de 100 gr. d'acétone dure 20 minutes.

b) On pourrait calculer le rendement en mesurant le méthane

dégagé ; dans ces conditions d'après BERL et KULLMANN on obtient un rendement de 10 % en trop sur celui de la titration.

3° Catalyseur.

La pierre ponce doit être purifiée, c'est-à-dire exempte de traces de fer et imbibée durant quelques jours dans la solution de sulfate de vanadyle, puis séchée à l'étuve. Dans ces conditions le catalyseur peut servir indéfiniment ; cependant après un certain temps par suite de la carbonisation le rendement diminue. On régénère le catalyseur par oxydation des produits carbonisés qui le recouvrent au moyen d'un courant d'air. Les morceaux bleu ciel de pierre ponce prennent une couleur rouge-brun à 600° ; c'est cette coloration que l'on retrouve lorsqu'on régénère le catalyseur.

4° Acétone récupérée.

L'acétone non décomposée redistillée peut servir. On utilise une bonne colonne à fractionnement ; dans le ballon à distiller il reste après distillation un liquide épais noirâtre.

5° La titration se fait en présence de phénolphtaléine.

B. PRÉPARATION DE L'ACIDE FORMIQUE ANHYDRE.

On fait chauffer à reflux pendant quelques heures de l'acide formique à 80 % avec un peu plus de la quantité théorique de B_2O_3 . On distille dans un vide moyen pour recueillir l'acide anhydre.

C. ACTION DU CÉTÈNE SUR L'ACIDE FORMIQUE ANHYDRE.

Appareil. — L'appareil que j'ai utilisé pour la préparation de l'anhydride acéto-formique est en tous points analogue à celui que j'ai employé pour le cétène ; mais j'ai remplacé les vases à réaction par un absorbeur. L'avantage de celui-ci réside dans le fait que j'ai pu refroidir suivant nécessité les produits réagissants. Dans cet absorbeur on place un thermomètre pour contrôler la température, celle-ci ne pouvant pas monter trop haut, ce qui entraînerait la décomposition de l'anhydride mixte.

A l'absorbeur fait suite une fiole conique, plongée dans un mélange réfrigérant, contenant de la soude titrée ; cette fiole conique évite que du cétène se répande dans l'atmosphère.

Mode opératoire. — Le cétène est produit comme je l'ai décrit plus haut. La seule différence est le remplacement des vases à réaction par l'absorbeur, dans celui-ci on place une quantité pesée d'acide formique anhydre.

D'après la quantité d'acide anhydre utilisé, on calcule la quantité d'acétone nécessaire ; puisqu'on connaît le débit en cétène par 100 gr. d'acétone. L'appareil prêt à débiter du cétène on note la température dans l'absorbeur, celui-ci étant entouré d'eau. On fait passer le courant de cétène et laisse amorcer la réaction dans l'absorbeur ; après quelques instants la température monte à 30°. On prend soin de ne pas dépasser 50° dans l'absorbeur, ceci afin d'éviter la décomposition de l'anhydride mixte.

Les colorations observées dans l'absorbeur sont les suivantes : incolore, jaune, orange, rouge-sombre, brun-noirâtre.

Pour être certain de la fin de la réaction on laisse passer un excès de cétène. L'opération terminée on distille le produit dans le vide.

Distillation. — La distillation s'effectue toujours dans le vide ; car l'anhydride acéto-formique distille en s'altérant entre 105° - 120° sous la pression ordinaire. Il se dégage de l'oxyde de carbone ; mais le produit, d'après BÉHAL, passé à la distillation fournit encore les réactions de l'anhydride acéto-formique.

Voici un exemple d'une distillation :

mis en œuvre 111 gr. d'acide formique anhydre ; après passage de la quantité théorique de cétène plus un léger excès le poids net était de 220 gr.

La distillation donnait :

I. 27°/160 mm. - 26°/47 mm.....	16 gr.
II. 26°/ 47 mm. - 40°/46 mm.....	2 gr.
III. 40°/ 46 mm. - 42°/44 mm.....	3 gouttes
43°/40 mm. palier	162 gr.
IV. résidu	5 gr.

sentant fortement l'anhydride mixte.

La perte est de 35 gr.

La réaction qui est quantitative donne par suite de la décomposition de l'anhydride acéto-formique un rendement de 85 % en

anhydride total, et de 76 % ou plus en anhydride mixte pur. Le produit redistillé accuse une perte de poids.

II. — Dosage de l'anhydride acéto-formique.

Le dosage de l'anhydride acéto-formique est basé d'après BÉHAL sur la propriété suivante :

Quand on traite de l'anhydride mixte par une base tertiaire il se décompose en oxyde de carbone et acide acétique ; l'oxyde de carbone dégagé est mesuré volumétriquement.

Appareil. — Je me suis servi d'un tube en *T* relié par un caoutchouc à un tube gradué, muni à sa partie supérieure d'une tubulure portant un robinet à trois voies et à sa partie inférieure d'une tubulure communiquant par l'intermédiaire d'un caoutchouc avec un récipient déplaçable contenant de l'eau.

Mode opératoire. — On introduit dans le tube en *T* une quantité connue de base tertiaire exempte d'eau et un poids déterminé d'anhydride mixte contenu dans une ampoule.

On amène l'appareil au zéro de la graduation et note la température dans le récipient à eau et la pression barométrique environnante. On fait tomber l'ampoule, placée dans la branche gauche du tube en *T*, dans le fond du tube où se trouve la base tertiaire. On secoue et laisse agir jusqu'à fin de dégagement d'oxyde de carbone. Suivant la base tertiaire utilisée on chauffe très légèrement jusqu'à fin de dégagement gazeux, ce qui n'exige que quelques minutes. On laisse revenir l'appareil à la température ambiante. Le niveau d'eau dans le tube gradué ne changeant plus on déplace le récipient d'eau de façon à ce que les niveaux dans le tube gradué et le récipient soient les mêmes, c'est-à-dire dans un même plan horizontal. On lit l'accroissement de volume et note la température dans le récipient et la pression barométrique environnante. A l'aide de ces données on calcule le titre de l'anhydride mixte.

Remarques. — 1° Les bases tertiaires qu'on utilise sont la pyridine, la quinoléine et la diméthylaniline. Elles doivent être rigou-

reusement anhydre. Avec la pyridine le dégagement gazeux est intégral à froid ; cependant il est toujours recommandable de chauffer doucement lorsque le dégagement à froid a cessé.

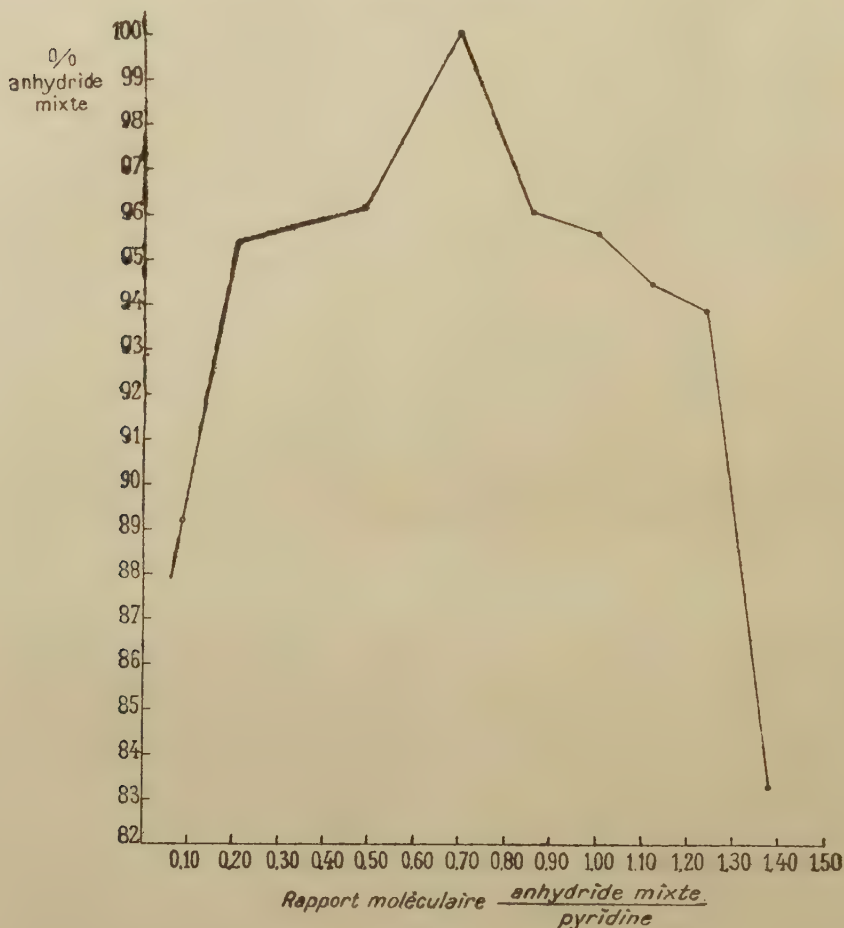


FIG. 5.

2° Du mode opératoire mentionné par BÉHAL (1) j'ai seulement conservé le principe. J'ai été obligé de faire une étude critique du dosage de l'anhydride acéto-formique parce que j'avais constaté que :

(1) BÉHAL, *Ann. Ch. Phys.*, 20, 418, 1900.

— la quantité de CO dégagé n'est pas indépendante de la quantité de base tertiaire.

— la quantité de base tertiaire indiquée par BÉHAL pour le dosage de son anhydride mixte, qui titrait 89 %, ne convenait pas pour doser mon anhydride acéto-formique titrant 100 %. Je pouvais présumer que mon produit titrait 100 % vu sa très bonne distillation et son obtention aisée. Pour doser mon anhydride acéto-formique j'ai exclusivement utilisé la pyridine parce que, des trois bases tertiaires citées, c'est la pyridine qui convient le mieux. Par suite de l'étude critique du dosage de l'anhydride mixte j'ai pu conclure que les résultats les plus exacts m'étaient donnés quand la prise d'anhydride mixte et de pyridine se trouvait dans le rapport moléculaire suivant : anhydride mixte/pyridine = 0,70.

Le graphique (fig. 5) exprime les teneurs trouvées par titrage d'un même anhydride mixte sensiblement pur lorsque la proportion de pyridine employée varie de 10 à 0,66 molécule par molécule d'anhydride.

3° Je me suis assuré que l'acide formique anhydre utilisé dans les mêmes conditions que l'anhydride mixte ne fournissait pas de dégagement gazeux.

III. — Condensation de l'anhydride acéto-formique avec le benzène et le cyclohexène.

A) *Condensation de l'anhydride mixte avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre.*

J'ai conduit cette opération suivant le mode opératoire suivant :

On introduit dans un ballon de 1 litre 133 gr. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé et frais, qu'on recouvre de 234 gr. de benzène anhydre. On ferme ensuite le ballon au moyen d'un bouchon percé de deux trous. Dans l'un des trous on place une boule à brome, dans l'autre une allonge reliée à un réfrigérant ascendant. Le ballon est ensuite entouré d'eau glacée. Ceci fait on laisse couler goutte à goutte par la boule à décantation 44 gr. d'anhydride mixte en prenant soin d'agiter énergiquement la masse. Après l'addition de l'anhydride acéto-formique on agite encore jusqu'à fin de dégagement d'acide chlorhydrique ; puis on chauffe au bain-marie gra-

duellement jusqu'au dégagement complet d'acide chlorhydrique, puis on laisse refroidir. Après refroidissement le contenu du ballon est traité par 200 à 300 gr. de glace pilée. On décante le liquide surnageant, le lave à l'acide chlorhydrique dilué, à la soude et finalement à l'eau. On le sèche ensuite sur du chlorure de calcium anhydre.

Sur le produit desséché j'ai fait un essai au réactif de SCHIFF, aucune coloration donc pas d'aldéhyde.

Finalement j'ai distillé le produit sous vide et au bain d'huile. Il passe d'abord du benzène, puis un produit distillant à température et à pression constante.

Les produits distillés soumis au réactif de SCHIFF ne donnent aucune coloration, donc absence totale d'aldéhyde. La détermination du point de fusion du produit distillant à température et pression constante m'indiquait que c'était de l'acétophénone pure.

Le rendement en acétophénone était de 65 %.

B) Condensation de l'anhydride acéto-formique avec le cyclohexène en présence de tétrachlorure d'étain anhydre.

Le mécanisme de la réaction a été donné plus haut.

Appareil. — Comme appareillage j'ai utilisé un ballon de 1 litre bouché par un bouchon de liège percé de quatre trous. Dans le trou central s'engage un agitateur mécanique ; dans les trois autres ouvertures j'ai placé, dans l'un une boule à brome, dans l'autre un tube à dégagement de gaz et dans le dernier un thermomètre. Le ballon plonge dans un mélange réfrigérant.

Mode opératoire. — Dans le ballon refroidi par glace plus sel j'ai mis une molécule de cyclohexène et une molécule d'anhydride mixte. La température étant de -4° j'introduis goutte à goutte un quart de molécule de tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé tout en agitant énergiquement.

L'addition du tétrachlorure d'étain s'est faite entre -4° et $+10^{\circ}$ et cette addition a duré deux heures.

Pendant l'addition j'ai constaté un dégagement gazeux, un essai à la flamme m'a indiqué que c'était de l'oxyde de carbone qui se dégageait. Lorsque tout le tétrachlorure d'étain était ajouté j'ai

encore agité durant plus d'une heure. Ensuite j'ai mis dans le ballon 350 gr. de glace pilée, la température descendait à -7° . J'ai agité pendant une demi-heure et à la fin de l'agitation la température était de $+8^{\circ}$. On décante et recueille le produit surnageant, le lave à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau jusqu'à élimination de l'étain dans les eaux de lavage, puis le sèche sur du chlorure de calcium. Après dessiccation on extrait le produit à l'éther et le distille sous pression réduite.

Avant de traiter par l'éther j'ai fait un essai au réactif de SCHIFF, aucune coloration donc absence complète d'aldéhyde, de sorte que les produits probables de la réaction seront de l'acétylchlorocyclohexane et de l'acétyleyclohexène.

Distillation. — Les fractions intéressantes de la distillation furent :

a) $57^{\circ}/1$ mm. - $69^{\circ}/1$ mm.....	19 gr.
b) $69^{\circ}/1$ mm. - $90^{\circ}/1$ mm.....	2 gr.

La fraction a) contient une forte proportion d'acétyleyclohexène ; en effet le point de fusion de sa semi-carbazone trouvé est 228° et son point d'ébullition 200° - 201° .

La fraction b) est de l'acétylchlorocyclohexane : puisque le point de fusion trouvé pour sa semi-carbazone est 163° et sa teneur en chlore déterminé par la méthode à la chaux $22,7\%$, théoriquement il fallait $22,7\%$.

En résumé :

1° L'anhydride acéto-formique titrant 100% a été obtenu par l'action du cétène sur l'acide formique anhydre.

2° L'étude critique du dosage volumétrique de l'anhydride mixte par pyridine a montré que la quantité de CO dégagé est maximum quand l'anhydride acéto-formique et la pyridine se trouve dans le rapport moléculaire.

$$\frac{\text{anhydride mixte}}{\text{pyridine}} = 0,70$$

3° La condensation de l'anhydride acéto-formique :

a) avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre ;

b) avec le cyclohexène en présence de tétrachlorure d'étain
anhydre

montre que cet anhydride agit dans les cas présents comme le
chlorure d'acétyle fournissant exclusivement des cétones.

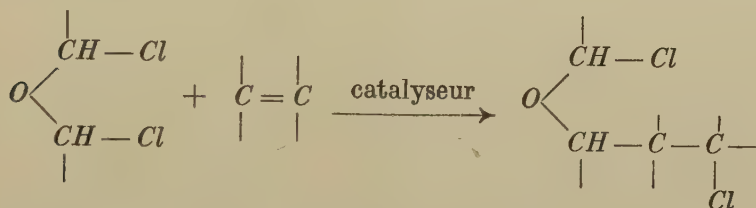
Conclusions.

L'action d'un acétate α -chloré sur un hydrocarbure éthylénique en présence de tétrachlorure d'étain anhydre donne, non seulement une chloro-acétine, mais des cétones et des oxydes chlorés.

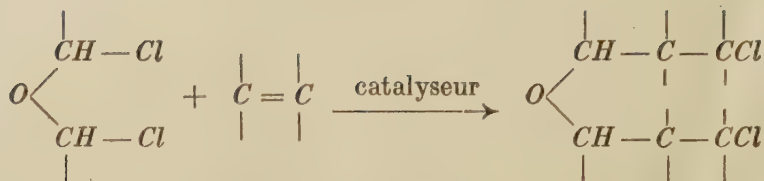
Dans cette action l'acétate α -chloré se décompose en minime quantité en anhydride acétique et oxyde α -bichloré. Les chloro-acétates de méthyle, d'éthyle, d'isobutyle et d'heptyle donnent donc naissance en présence du catalyseur à de l'anhydride acétique et respectivement à de l'oxyde α -dichloré de méthyle, d'éthyle, d'isobutyle et d'heptyle.

L'anhydride acétique agit sur l'hydrocarbure éthylénique comme le chlorure d'acétyle. Il donne avec le cyclohexène de l'acétylcyclohexène et de l'acétylchlorocyclohexane, avec le propène de la méthyl- β -chloro-propylcétone et de la méthyl-propényl-cétone et avec l'isobutylène de la méthyl- β -chloro-isobutyl-cétone et de l'oxyde de mésityle.

L'oxyde α -bichloré se condense avec l'hydrocarbure éthylénique en donnant un ou deux oxydes chlorés suivant qu'un seul ou les deux atomes de chlore entrent en action. Si un atome de chlore réagit on obtient :



Si les deux chlores rentrent en réaction on obtient l'oxyde chloré à formule :



De tous les catalyseurs essayés c'est le tétrachlorure d'étain anhydre et redistillé qui catalyse le mieux l'action de l'hydrocarbure éthylénique sur un des acétates α -chlorés.

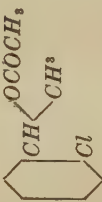
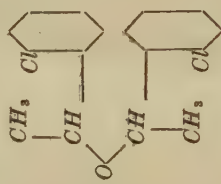
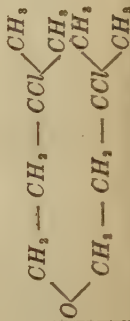
Poids de substance	Abaissement cryoscopique	P. M. trouvé	P. M. extrapolé	Pages
0,372	1,20	163	153	26
0,625	1,94	170		
0,594	1,44	200	197	26
1,233	2,93	204		
0,494	1,495	182	164	29
0,632	1,87	187		
0,471	0,99	228	232	30
0,706	1,51	226		
0,247	0,60	197	193	31
0,457	1,10	200		
0,550	0,99	250	246	32
0,949	1,69	253		
0,582	0,97	288	288	32
0,883	1,46	288		
0,582	1,64	179	164	35
0,899	2,42	188		
0,259	0,5	230	226	37
0,559	1,09	234		
0,428	1,01	192	181	39
0,866	1,94	203		
0,382	0,67	255	251	40
0,695	1,21	260		
0,450	0,92	226	207	41
0,889	1,76	240		
0,269	0,48	250	253	42
0,681	1,235	246		
0,379	0,52	326	318	42
0,622	0,90	331		
0,504	0,765	198	194	45
0,968	1,44	202		
0,470	0,795	270	274	46
0,778	1,315	268		
0,311	0,505	204	204	48
0,781	1,245	205		
0,280	0,65	296	292	49
0,619	0,93	301		
0,184	0,38	239	235	51
0,411	0,83	242		
0,210	0,35	281	278	52
0,351	0,59	283		
0,502	1,035	212	200	59
0,962	1,895	222		

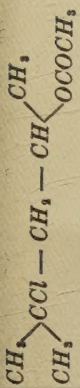
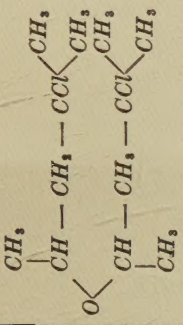
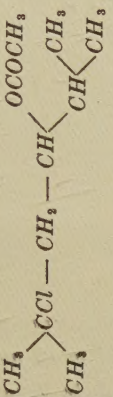
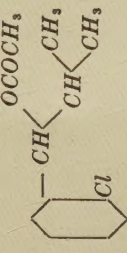
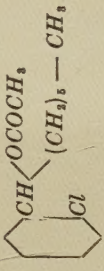
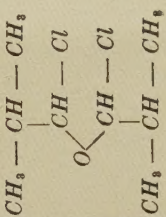
LISTE DES CORPS NOUVEAUX

Condensation de... ... avec.....	Corps résultant		P. E.	Cl % trouvée	Cl % calculé	Page
	formule brute	formule de structure				
propène	$C_4H_7O_2Cl$	$CH_3 - CHCl - CH - CH^a OCOCH_3$	82°-84°/27 mm	24,2	23,7	25
propène	$C_3H_9OCl_2$	$\begin{array}{c} CH_3 - CH_3 - CHCl - CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad CH_2 - CH_2 - CHCl - CH_3 \end{array}$	123°-125°/30 mm	35,5	35,5	26
propène	$C_7H_{13}OCl_2$	$CH_3 - CHCl - CH_2 - CH - \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ OCOCH_3 \end{array}$	99°-101°/43 mm	—	—	29
propène	$C_{10}H_{20}OCl_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH - CH_2 - CHCl - CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad CH - CH_2 - CHCl - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	130°-132°/37 mm	30,9	31,2	30
propène	$C_8H_{17}O_2Cl$	$CH_3 - CHCl - CH_2 - CH - \begin{array}{c} O - COCH_3 \\ \diagup \\ CH - CH_3 \\ \diagdown \\ CH - CH_3 \end{array}$	98°-101°/22 mm	18,1	18,4	31
propène	$C_{11}H_{21}OCl$	$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ CH - Cl \\ \\ O \\ \\ CH - CH_2 - CHCl - CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - CH_3 \end{array}$	120°-126°/19 mm	28,9	29,2	31

propène	oxyde d'isobutyl α-dichloré	$C_{11}H_{20}OCl_2$	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH-CH_2-CHCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ O \quad CH-CH_2-CHCl-CH_3 \\ \quad \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array} $	133°-135°/17 mm	24,5	25	32
isobutylène	oxyde d'isobutyle α-dichloré	$C_{11}H_{20}OCl_2$	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH-CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ O \quad CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array} $	135°/18 mm	27,7	27,6	42
isobutylène	oxyde d'isobutyle α-dichloré	$C_{11}H_{20}OCl_2$	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH-CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ O \quad CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array} $	148°-151°/20 mm	17	17,4	42
cyclohexène	acétate de chloro- méthyle	$C_8H_{16}O_2Cl$	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH-CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ O \quad CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array} $	111°/16 mm	18,2	18,4	44
cyclohexène	oxyde de méthyle dichloré	$C_{11}H_{20}OCl_2$	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH-CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ O \quad CH-CH_2-CCl-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array} $	170°-175°/10 mm	25	25,4	46

LISTE DES CORPS NOUVEAUX (Suite)

Condensateur de... ... avec	Corps résultant		P. E.	Cl % trouvé	Cl % calculé	Page
	formule brute	formule de structure				
cyclohexène acétate d'α-chloro- éthyle	$C_{10}H_{17}O_2Cl$		122°-125°/17 mm	17,4	17,4	48
cyclohexène oxyde d'éthyle α-dichloré	$C_{10}H_{18}OCl_2$		184°-189°/12 mm	24	24,4	49
isobutylène acétate de chloro- méthyle	$C_7H_{13}O_2Cl$		80°- 85°/22 mm 70°- 75°/14 mm	21,1	21,6	35
isobutylène anhydride acéti- que ou chlorure d'acétyle	$C^6H_{11}OCl$		46°- 51°/14 mm	—	—	63
isobutylène oxyde de méthyle dichloré	$C_{10}H_{18}OCl_2$		113°-115°/15 mm	31	31,2	37

isobutylène	acétate d'α-chloro-éthyle	$C_8H_{15}O_2Cl$		86°. 87°/17 mm	19,7	13,9	39
isobutylène	oxyde d'α-éthyle dichloré	$C_{12}H_{23}O_2Cl_2$		130°. 131°/21 mm	27,6	27,8	39
isobutylène	acétate d'α-chloro-isobutyle	$C_{10}H_{19}O_2Cl$		106°. 110°/20 mm	17	17,2	42
cyclohexène	acétate d'α-chloro-isobutyle	$C_{12}H_{21}O_2Cl$		132°. 137°/17 mm	16,1	15,8	51
cyclohexine	acétate d'α-chloro-heptyle	$C_{18}H_{37}O_2Cl$		172°. 174°/17 mm	13,4	12,8	52
isobutanal	acide chlorhydrique	$C_4H_9OCl_2$		81°. 82°/24 mm	35,1	35,6	60

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Le parachor et ses applications.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 mars 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

